

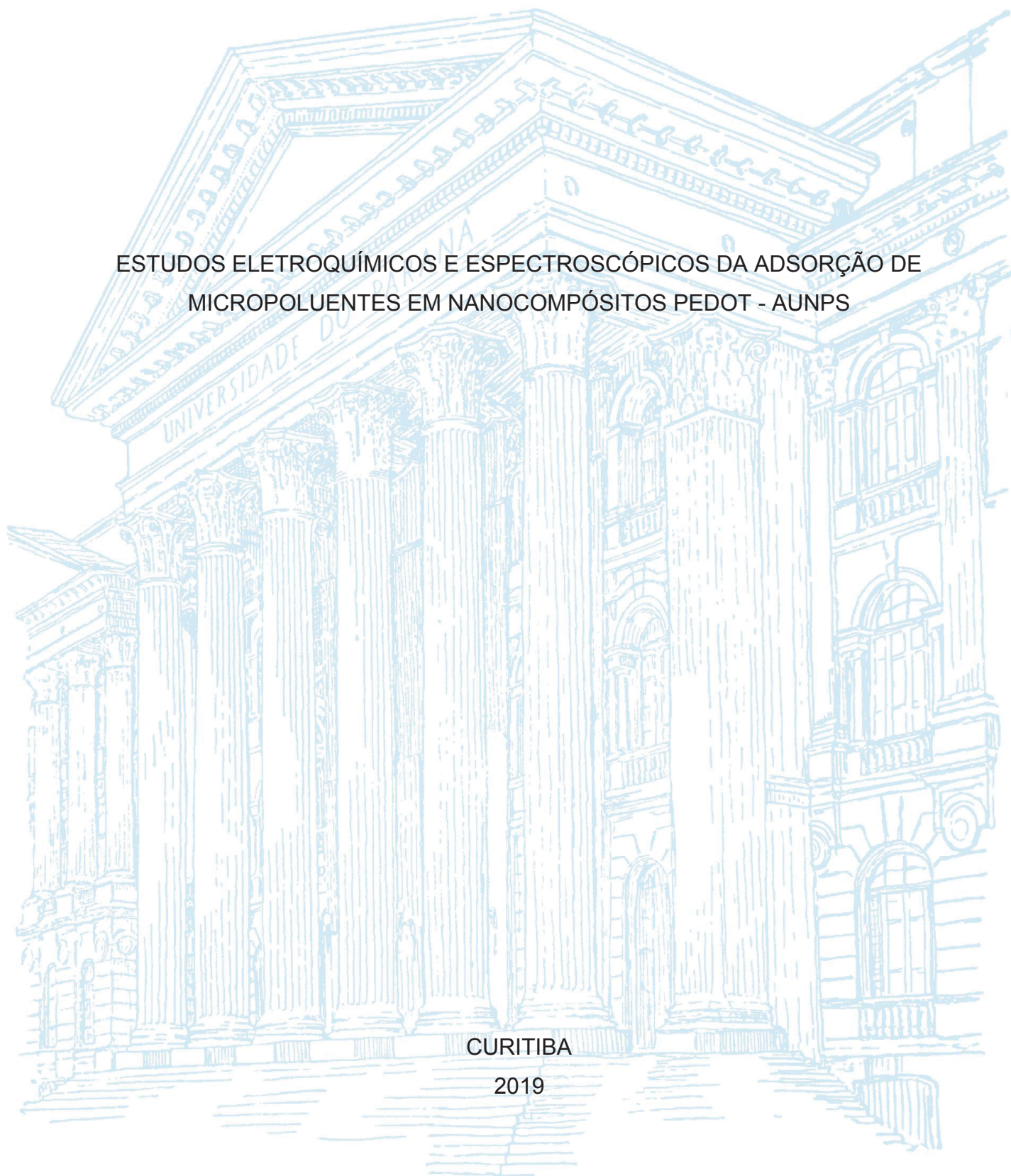
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA LETÍCIA SOARES

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS DA ADSORÇÃO DE
MICROPOLUENTES EM NANOCOMPÓSITOS PEDOT - AUNPS

CURITIBA

2019



ANA LETÍCIA SOARES

ESTUDOS ELETROQUÍMICOS E ESPECTROSCÓPICOS DA ADSORÇÃO DE
MICROPOLUENTES EM NANOCOMPÓSITOS PEDOT - AUNPS

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Química, Setor de Exatas, Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientador: Prof. Dr. Luis Fernando Marchesi

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S676e Soares, Ana Letícia
Estudos eletroquímicos e espectroscópicos da adsorção de micropoluentes em nanocompósitos PEDOT - AuNPs [recurso eletrônico] / Ana Letícia Soares. – Curitiba, 2019.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação Química, 2019.

Orientador: Marcio Vidotti.
Coorientador: Luis Fernando Marchesi.

1. Adsorção. 2. Nanopartículas. 3. Nanocompósitos (Materiais). I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio. III. Marchesi, Luis Fernando. IV. Título.

CDD: 546.6

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Química
Coordenação de Pós-Graduação

Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que Ana Leticia Soares fez Defesa Pública de sua Tese de Doutorado intitulada "Estudos Eletroquímicos e Espectroscópicos da adsorção de micropoluentes em nanocompósitos PEDOT-AuNPs", em 12 de dezembro de 2019. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata– Presidente (DQ/UFPR)
Prof.^a Dr.^a Karen Wohnrath (DQ/UEPG)
Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia (DQ/UEL)
Prof. Dr. Dênio Emanuel Pires Souto (DQ/UFPR)
Prof. Dr. Herbert Winnischofer (DQ/UFPR)


Após a avaliação, a aluna foi considerada **aprovada**.

Informamos ainda que a referida aluna obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Doutorado e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Doutor em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente declaração.

Curitiba, 12 de dezembro de 2019.




Izabel Cristina Riegel Vidotti
Coordenadora

Dedico àqueles que sempre se dedicaram por mim,
meus pais Osvaldo Soares e Dária Chupernati Soares

AGRADECIMENTOS

Nunca se alcança uma grande conquista sozinho, então quero agradecer aos que contribuíram para a realização deste sonho.

A Universidade Federal do Paraná, e aos funcionários do programa de pós-graduação em Química.

Ao meu orientador Marcio Vidotti, pela paciência que teve desde o início, pelos valiosos ensinamentos, pela amizade e por ser uma pessoa muito acessível e compreensiva, isso teve fundamental importância durante todo este período.

Agradeço ao meu coorientador Luis Marchesi pela paciência e por todos os ensinamentos.

Aos professores Luiz Humberto Marcolino, Herbert Winnischofer e Izabel Riegel-Vidotti pelas valiosas contribuições na banca de qualificação.

Ao professor Dênio Emanuel Pires Souto pela parceria estabelecida e por me dar a oportunidade de conhecer um novo mundo dentro da química, trabalhando em uma área que sempre foi de meu interesse. E junto com esta parceria agradeço pelos novos amigos que ganhei, Andrei Deller e Jaqueline Volpe, pessoas únicas sempre dispostas a dar as melhores contribuições.

Ao professor Thiago Cervantes por me ajudar a compreender um pouco mais sobre as técnicas de FTIR e Raman.

A Renata Hellinger e a Débora Paulus Soares por toda contribuição como alunas de iniciação científica.

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR, pelas imagens de MEV.

A CAPES pela bolsa concedida.

Aos meus pais, Osvaldo Soares e Dária Chupernati Soares, por me ensinarem que a dignidade se encontra nos bons valores que me ensinaram, pela confiança e por mostrarem que a coisa mais importante são as pessoas que amamos. Por sempre incentivarem a seguir meus sonhos.

Tenho uma imensa gratidão pelos meus irmãos Jonas Luis Soares e Gracieli Rita Soares, por serem minhas maiores fontes de inspiração, permitindo que eu me espelhasse nos melhores exemplos de inteligência de dedicação e por estarem sempre presentes para o que eu precisasse. Agradeço também aos meus cunhados Silmara Soares e Marcos Glaza pela amizade e parceria. De maneira muito especial agradeço por me presentear com os seres mais incríveis que já conheci, meus sobrinhos, Laís Emanuele Soares, Vinícius Glaza e

Luis Felipe Soares (que está a caminho). Essas crianças são capazes de proporcionar sentimentos que eu desconhecia e também mostrar a mais pura forma de amor.

Agradeço ao meu marido Jair Rogério Ternoski por ser meu “porto seguro” por toda confiança e compreensão, por todo carinho, pela parceria em me acompanhar e apoiar em todas as decisões que tomei. Agradeço pelas inúmeras vezes que me ajudou a manter os pés no chão e por me ensinar a ver a vida de uma maneira descomplicada. Agradeço também a minha sogra Isaura Ternoski por todo carinho concedido.

Agradeço aos meus primos Sérgio e Talita por estarem presentes durante todo o período que estive no mestrado de doutorado, sempre me proporcionando momentos muito agradáveis.

Agradeço imensamente aos amigos e colegas do GPMIn e GCC por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável e descontraído. Sou imensamente grata por me acolherem de forma muito carinhosa durante o período mais difícil que passei no doutorado, vocês são os melhores irmãos científicos.

Em especial agradeço a Ana Caroline Jaski e a Tatiana Lima Valério pela incrível amizade e confiança, também por serem estranhamente parecidas comigo e saberem reconhecer meus sentimentos pelas minhas expressões.

Agradeço a Bruna Hryniewicz pela amizade cultivada durante todo este tempo e também pelas inúmeras discussões científicas.

A Renata Lima por ser essa pessoa incrível, generosa e sempre disposta a ter uma boa conversa.

As pessoas não mencionadas, mas que estão sempre no coração.

“O valor fundamental da vida depende da percepção e do poder de contemplação
ao invés da mera sobrevivência.”

(Aristóteles)

“Devemos tirar nossas próprias conclusões conforme as circunstâncias; porém,
entendendo o funcionamento da aleatoriedade, ao menos nossas conclusões não
serão ingênuas.”

(Leonard Mlodinow - O andar do bêbado)

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os processos interfaciais de eletrodos modificados com poli (3,4 etilenodioxítiofeno) (PEDOT) na forma de filme, utilizando PSSNa (poliestirenosulfonato de sódio) como dopante, e PEDOT na forma de nanotubos (PEDOT NTs), utilizando alaranjado de metila (MO) como dopante e também *template*, ainda nestes eletrodos foi realizada a incorporação de nanopartículas de ouro (AuNPs). A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS) foi utilizada para realizar a caracterização detalhada dos eletrodos modificados, além de ser aplicada para determinar os efeitos eletroquímicos e de adsorção causados pela interação dos micropoluentes, catecol, butilparabeno e triclosan com o substrato. Diferentes parâmetros como dupla camada elétrica (Q_{dl}), resistência de transferência de carga (R_{ct}) e, capacidade de intercalação de carga na matriz polimérica (Q_{if}), foram estudados, na presença de diferentes concentrações dos analitos. O catecol apresentou resposta eletrocatalítica, indicada pelos processos redox. A partir da qual, foi obtida uma resposta direta de incremento nos valores de R_{ct} com a concentração de catecol. Da mesma maneira, na presença de butilparabeno e triclosan ocorreu o mesmo efeito relacionado a resistência de transferência de carga. Por meio das técnicas de EIS, FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e Raman foi possível verificar que a incorporação de AuNPs favoreceu e estabilizou o estado mais oxidado do polímero, gerando um aumento na condutividade intrínseca do material. Nos testes de durabilidade a presença de AuNPs gerou um material mais estável no decorrer do tempo, indicado pelos valores de R_{ct} , sendo, depois de cinco semanas, para os eletrodos na ausência de AuNPs, aproximadamente 15 kOhm e, na presença de AuNPs os valores máximos foram de aproximadamente 7 kOhm. Além disso, os resultados voltamétricos mostraram que na presença de AuNPs as propriedades eletroquímicas são mantidas no decorrer do tempo, mesmo na presença dos micropoluentes. Os nanotubos de PEDOT devido a maior área superficial, promovida pela estrutura nanométrica, e também a quantidade de material eletrodepositado, sofreram um efeito mais expressivo na presença das nanopartículas metálicas, representado principalmente pela variação de R_{ct} , na qual as AuNPs promoveram uma redução de 3,86 kOhm, apresentado pelos eletrodos com PEDOT NTs, para 0,081 kOhm, apresentado pelo eletrodo PEDOT NTs - AuNPs. Também foi possível observar que devido as suas estruturas, o catecol, butilparabeno e triclosan interagem de maneira distinta com o substrato na presença e ausência das AuNPs e também em comparação aos eletrodos modificados com PEDOT na forma de filme. A caracterização morfológica foi realizada pelas técnicas de SEM (*Scanning Electron Microscopy*) e TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Com os resultados obtidos foi possível demonstrar a eficiência da técnica de EIS para um estudo completo de caracterização até os processos de adsorção interfacial, mostrando também que os eletrodos modificados são uma potencial ferramenta para o desenvolvimento de sensores impedimétricos.

Palavras chave: PEDOTAuNPs, caracterização interfacial, espectroscopia de impedância eletroquímica, adsorção, micropoluentes.

ABSTRACT

In this work, were studied the interfacial process of poly (3,4 ethylenedioxythiophene) PEDOT film, using PSSNa (sodium polystyrenesulfonate) as dopant and PEDOT nanotubes, with methyl orange (MO) as dopant and also template, at these modified electrodes golden nanoparticles (AuNPs) were incorporated. A detailed investigation using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) was performed to characterize the electrodes, in addition to determine the electrocatalytic and adsorption effects promoted by interaction between the micro pollutants, catechol, butylparaben and triclosan with the substrate. Different parameter such as double electric layer (Q_{dl}), the charge transfer resistance (R_{ct}) and the charge intercalation in the polymeric matrix (Q_{if}), were analyzed in presence of different analyte concentrations. Catechol showed electrocatalytic response, indicated by redox reactions. From these data, it was found a direct response of the R_{ct} values with catechol concentration. In the same way with the butylparaben and triclosan the same effect related to charge transfer resistance was observed. By EIS, Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR and Raman was possible to verify that the gold nanoparticles (AuNPs) incorporation stabilized the polymer oxidized state, promoting an increase in the intrinsic conductivity. At the durability tests, the AuNPs generated a more stable material over time, indicated by R_{ct} values, been, after five weeks, in absence of AuNPs, approximately 15 kOhm and, with AuNPs the maximum values were around 7 kOhm. Besides that, the voltammetric results showed with AuNPs presence the electrochemical properties have been maintained over time even in the micropollutants presence. The PEDOT nanotubes suffered a more significant effect promoted by AuNPs, due to the high surface area related to nanometric structure, and also the amount of electrodeposited material, mainly represented by R_{ct} range, in which the AuNPs promoted a decrease from 3.86 kOhm, showed by PEDOT NTs modified electrode, to 0.081 kOhm showed for PEDOT NTs-AuNPs modified electrode. In addition, it was possible to observe a different interaction between catechol, butylparaben and triclosan with the substrate owing to the chemical structures, occurring in absence and presence of AuNPs, and also, in comparison with PEDOT film modified electrodes. The morphological characterization was performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The obtained results showed the efficiency of EIS technique to complete study from material characterization to interfacial adsorption process, moreover, it was possible to observe that modified electrodes are a potential tool to impedimetric sensors development.

Keywords: PEDOT – AuNPs, Interfacial characterization, electrochemical impedance spectroscopy, adsorption, Micro pollutants

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ESTRUTURAS DO PSS ⁻ E DO PEDOT.	22
FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO.....	27
FIGURA 3. FIGURA REPRESENTATIVA DE SINAIS SENOIDAIS DE POTENCIAL E RESPOSTA DE CORRENTE, SENDO A LINHA EM AZUL A APLICAÇÃO DO POTENCIAL CONTÍNUO, E_0 E I_0 REPRESENTANDO A AMPLITUDE E φ O ÂNGULO DE DEFASAGEM.....	29
FIGURA 4. ESTRUTURAS QUÍMICAS DO CATECOL, BUTILPARABENO E TRICLOSAN.....	33
FIGURA 5. RESPOSTAS ELETROQUÍMICAS DA DEPOSIÇÃO DE DIFERENTES CARGAS DE PEDOT:PSS EM ELETRODOS DE MALHA DE AÇO (50, 100, 200, 300 E 400 mC cm ⁻²), EM PBS 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,4, COMO ELETRÓLITO.(A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS, EM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s ⁻¹ E (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	44
FIGURA 6. ETAPAS DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CATECOL PARA SEMIQUINONA E O-BENZOQUINONA	48
FIGURA 7. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REPRESENTATIVOS DE ELETRODOS DE MALHA DE AÇO MODIFICADOS COM PEDOT, EM PBS 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,4 E 15 mV s ⁻¹ , COM 5 SUCESSIVAS ADIÇÕES DE 100 µmol L ⁻¹ DE CATECOL. INSERIDO NA FIGURA, VOLTAMOGRAMA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO NAS MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, COM ADIÇÃO DE 500 µmol L ⁻¹ DE CATECOL (B) CURVAS ANALÍTICAS REPRESENTATIVAS OBTIDAS A PARTIR DA CORRENTE DO PICO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO CATECOL EM ELETRODO MODIFICADO COM 50 mC cm ² DE PEDOT E (C) VALORES DE SENSIBILIDADE PARA OS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO CATECOL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA.	50

FIGURA 8. IMAGENS REPRESENTATIVAS DE SEM OBTIDAS COM DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E ENERGIA DE 10 keV; (A) ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻², (B) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻², E RESPECTIVOS ESPECTROS DE EDS PARA CADA ELETRODO MODIFICADO; (C) IMAGENS REPREENATIVAS DE TEM OBTIDAS A PARTIR DO MATERIAL EXTRAÍDO COM ETANOL DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻². 52

FIGURA 9. (A) VOLTAMOGRAMAS CICLICOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻², EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s⁻¹, (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.53

FIGURA 10. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT E PEDOT – AuNPs, COM ADIÇÃO DE 300 µmol L⁻¹ DE CATECOL. (B) DIAGRAMA DE NYQUIST REPRESENTATIVO OBTIDO A PARTIR DE ELETRODO MODIFICADO COM PEDOT – AuNPs COM COSECUTIVAS ADIÇÕES DE CATECOL(C) E (D) CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS A PARTIR DA CORRENTE DE PICO E Rct. EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4. S/N = 355

FIGURA 11. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT 50 mC cm⁻² EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s⁻¹. LINHA EM VERMELHO REPRESENTA ELETRODO COM ADIÇÃO DE CATECOL E LINHA EM PRETO REPRESENTA O MESMO ELETRODO, SEM ADIÇÃO DE CATECOL.58

FIGURA 12. ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADO COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² DEPOIS DE MACERADOS EM KBr.....60

FIGURA 13. ESPECTROS DE RAMAN DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻². IMAGENS LATERAIS OBTIDAS A PARTIR DA DECONVOLUÇÃO

DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO CENTRAL. (A) $\lambda = 532 \text{ nm}$ E (B) $\lambda = 633 \text{ nm}$62

FIGURA 14. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} , PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} DEPOIS DE ADIÇÃO DE CATECOL. IMAGEM LATERAL OBTIDA A PARTIR DA DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO CENTRAL. $\lambda = 532 \text{ nm}$65

FIGURA 15. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS E DIAGRAMAS DE NYQUIST REPRESENTATIVOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} , COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE (A) E (C) BUTILPARABENO, (B) E (D) TRICLOSAN. OBTIDOS EM DE PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4 E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s^{-1} PARA AS VOLTAMETRIAS E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA MEDIDAS DE EIS. INSERIDOS NAS FIGURAS (C) E (D) AS RESPECTIVAS ESTRUTURAS DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN.....68

FIGURA 16. CURVAS ANALÍTICAS DE VALORES DE R_{ct} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} , S/N = 3.70

FIGURA 17. GRAFICOS DE VALORES DE R_{ct} OBTIDOS A PARTIR DE MEDIDAS DE EIS COM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM PBS 0,1 mol L^{-1} , EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT 50 mC cm^{-2} SEM ANALITO E COM ADIÇÃO DE 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO 7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE TRICLOSAN RESPECTIVAMENTE, (C) E (D) PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} SEM ANALITO E COM ADIÇÃO DE 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO E 7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE TRICLOSAN RESPECTIVAMENTE.....72

FIGURA 18. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REPRESENTATIVOS DE TESTES DE ESTABILIDADE E DURABILIDADE OBTIDOS NA PRIMEIRA E NA QUINTA SEMANA DE TESTES, EM PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4 E 15 mV s^{-1} , PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT 50 mC cm^{-2} E (B) PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} SEM

ADIÇÃO DE ANALITO (C) PEDOT 50 mC cm⁻² E (D) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² COM ADIÇÃO DE 10 µmol L⁻¹ DE BUTILPARABENO, (E) PEDOT 50 mC cm⁻² E (F) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² COM ADIÇÃO DE 7 µmol L⁻¹ DE TRICLOSAN.

.....74

FIGURA 19. DIAGRAMAS DE NYQUIST REPRESENTATIVOS PARA O ELETRODO MODIFICADO COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻², OBTIDOS EM CADA UMA DAS 5 SEMANAS DE ACOMPANHAMENTO, EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.75

FIGURA 20. GRAFICOS DE VALORES DE R_{ct} EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS, SEM ADIÇÃO DOS ANALITOS E COM ADIÇÃO DE 10 µmol L⁻¹ DE BUTILPARABENO E 7 µmol L⁻¹ DE TRICLOSAN EM CADA UMA DAS SEMANAS EM QUE A MEDIDA FOI REALIZADA. EM SOLUÇÃO DE PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....77

FIGURA 21. ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADO COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻², SEM ADIÇÃO DOS ANALITOS E DEPOIS DAS ADIÇÕES DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN.78

FIGURA 22. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN. DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm⁻¹ DO ESPECTRO DE (B) PEDOT (C) PEDOT - BP (1) E (D) PEDOT - T. λ = 532 nm.80

FIGURA 23. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT - AuNPs, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN. DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm⁻¹ DO ESPECTRO DE (B) PEDOT - AuNPs (C) PEDOT - AuNPs - BP (1) E (D) PEDOT - AuNPs - T. λ = 532 nm.82

FIGURA 24. IMAGENS REPRESENTATIVAS DE SEM OBTIDAS COM DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E ENERGIA DE 10 keV; (A) ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs 50 mC cm⁻², (B) PEDOT NTs 500 mC cm⁻².84

- FIGURA 25. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs 500 mC cm^{-2} , PEDOT NTs 500 mC cm^{-2} – AuNPs (1) e PEDOT NTs 500 mC cm^{-2} – AuNPs (2). (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS A PARTIR DOS MESMOS ELETRODOS MODIFICADOS, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4 E 15 mV s^{-1} PARA AS VOLTAMETRIAS.....85
- FIGURA 26. IMAGENS REPRESENTATIVAS DE TEM OBTIDAS EM CAMPO CLARO A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT NTs (C) E (D) PEDOT NTs - AuNPs (1) E (E) E (F) PEDOT NTs - AuNPs (2). IMAGEM (C) FOI OBTIDA APÓS EXTRAÇÃO DO FILME COM ETANOL, AS DEMAIS FORAM OBTIDAS DIRETAMENTE NA MALHA DE AÇO.87
- FIGURA 27. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs ANTES E DEPOIS DA ETAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA, (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs ANTES E DEPOIS A ETAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA. EM SOLUÇÃO DE PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4, E 15 mV s^{-1} PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA.....89
- FIGURA 28. ESPECTROS FTIR DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs (1) E PEDOT NTs – AuNPs (2). OBTIDOS APÓS MACERAÇÃO EM KBr.....91
- FIGURA 29. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs (1) E PEDOT NTs – AuNPs (2). DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO DE (B) PEDOT NTs, (C) PEDOT NTs – AuNPs (1) E (D) PEDOT NTs – AuNPs (2). $\lambda = 532 \text{ nm}$92
- FIGURA 30. DIAGRAMAS DE NYQUIST E VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REPRESENTATIVOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT NTs SEM A ADIÇÃO DOS ANALITOS, (C) E (D) PEDOT NTs, (E) E (F) PEDOT NTs – AuNPs (1) COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE BUTILPARABENO. EM PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4, 15 mV s^{-1} PARA AS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA EIS. INSERIDO DA FIGURA (A) O

CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs.....94

FIGURA 31. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs E PEDOT NTs – AuNPs (A) SEM A ADIÇÃO DOS ANALITOS E COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE (B) BUTILPARABENO E (C) TRICLOSAN. S/N = 3.....96

FIGURA 32. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS E DIAGRAMAS DE NYQUIST REPRESENTATIVOS DE TESTES DE DURABILIDADE. EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4, 15 mV s⁻¹ PARA AS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA EIS, A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT NTs, (C) E (D) PEDOT NTs – AuNPs (1), NA AUSÊNCIA DOS ANALITOS. ..99

FIGURA 33. ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADO COM (A) PEDOT NTs e (B) PEDOT NTs – AuNPs SEM ADIÇÃO DOS ANALITOS E DEPOIS DAS ADIÇÕES DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN.OS ELETRODOS FORAM MACERADOS EM KBr PARA FORMAR PASTILHA.102

FIGURA 34. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT NTs SEM A ADIÇÃO DE ANALITOS E DEPOIS DA ADIÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN, DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm⁻¹ DO ESPECTRO DE (B)PEDOT NTs (C) PEDOT NTs - BP E (D) PEDOT NTs - T. λ = 532 nm.....104

FIGURA 35. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT NTs – AuNPs SEM A ADIÇÃO DE ANALITOS E DEPOIS DA ADIÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN, DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm⁻¹ DO ESPECTRO DE (B) PEDOT NTs – AuNPs (1), (C) PEDOT NTs – AuNPs - BP E (D) PEDOT NTs – AuNPs - T. λ = 532 nm.....105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE PEDOT.....	46
TABELA 2. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm ⁻² E PEDOT 50 mC cm ⁻² - AuNPs 30 mC cm ⁻² . DADOS OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	54
TABELA 3. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE PEDOT.....	56
TABELA 4. VALORES DE SENSIBILIDADE DE RESPOSTA VOLTAMÉTRICA E IMPEDIMÉTRICA OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm ⁻² E PEDOT 50 mC cm ⁻² - AuNPs 30 mC cm ⁻²	57
TABELA 5. VALORES DE SENSIBILIDADE E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS EM RELAÇÃO À OXIDAÇÃO DO CATECOL.....	59
TABELA 6. VALORES DE NÚMERO DE ONDA NOS ESPECTROS DO INFRAVERMELHO E RESPECTIVOS MODOS VIBRACIONAIS. (ν = ESTIRAMENTO, δ = DEFORMAÇÃO DENTRO DO PLANO γ = DEFORMAÇÃO FORA DO PLANO e R = CH ₂ -CH ₂).....	61
TABELA 7. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm ⁻² COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE TRICLOSAN. DADOS OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.....	69
TABELA 8. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm ⁻² - AuNPS 30 mC cm ⁻² COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE TRICLOSAN. DADOS OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO	69
TABELA 9. VALORES DE SENSIBILIDADE OBTIDOS DA RESPOSTA IMPEDIMÉTRICA AO BUTILPARABENO E TRICLOSAN EM	

ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm ⁻² E PEDOT 50 mC cm ⁻² - AuNPs 30 mC cm ⁻²	71
TABELA 10. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs 500 mC cm ⁻² , PEDOT NTs 500 mC cm ⁻² – AuNPs (1) e PEDOT NTs 500 mC cm ⁻² – AuNPs (2). EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	86
TABELA 11. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs, ANTES E DEPOIS DA ATAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA. OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.	89
TABELA 12. TABELA COM VALORES DE COEFICIENTE ANGULAR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs, A PARTIR DE VALORES DE R _{ct} EM FUNÇÃO DO TEMPO	97
TABELA 13. TABELA COM VALORES DE SENSIBILIDADE DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs E PEDOT NTs – AuNPs (1) PARTIR DE VALORES DE R _{ct} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN	97
TABELA 14. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs NO DECORRER DE 28 DIAS, COM ADIÇÃO DE 20 µmol L ⁻¹ DE BUTILPARABENO, EM CADA MEDIDA REALIZADA.	100
TABELA 15. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs – AuNPs (1), NO DECORRER DE 28 DIAS, COM ADIÇÃO DE 20 µmol L ⁻¹ DE BUTILPARABENO, EM CADA MEDIDA REALIZADA.	100

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

PEDOT	- poli (3,4 etilenodioxítiofeno)
AuNPs	- nanopartículas de ouro
NTs	- nanotubos
CV	- Voltametria cíclica do inglês <i>cyclic voltammetry</i>
EIS	- Espectroscopia de impedância eletroquímica do inglês <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva do inglês <i>energy dispersive spectroscopy</i>
FTIR	- Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier do inglês <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
AC	- corrente alternada do inglês <i>alternating current</i>
DC	- corrente direta do inglês <i>direct current</i>
IV	- infravermelho do inglês <i>infrared</i>
BP	- butilparabeno
T	- triclosan

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	16
1.1 ELETRODOS MODIFICADOS	18
1.2 PEDOT: SÍNTESE E APLICAÇÕES	21
1.3 NANOPARTÍCULAS DE OURO	25
1.4 TRANSDUTORES ELETROQUÍMICOS	26
1.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	28
1.5 PROCESSOS DE ELETROCATÁLISE E DE ADSORÇÃO	30
1.6 MICROPOLUENTES.....	32
1.7 FTIR E RAMAN	34
2 OBJETIVOS.....	36
2.1 OBJETIVO GERAL	36
2.1.1 Objetivos específicos.....	36
3 METODOLOGIA	36
3.1 REAGENTES.....	36
3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME DE PEDOT	37
3.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS NANOTUBOS DE PEDOT	37
3.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO – METODOLOGIA 1	38
3.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO – METODOLOGIA 2	38
3.6 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CATECOL, BUTILPARABENO E TRICLOSAN.....	38
3.7 PREPARO DA SOLUÇÃO DE PBS	39
3.8 ESTUDO DA INTERAÇÃO DE CATECOL, BUTILPARABENO E TRICLOSAN COM OS ELETRODOS MODIFICADOS	39
3.9 CARACTERIZAÇÃO	39
5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	41
5.1 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT E PEDOT - AUNPS	41
5.1.1 Estudo de diferentes densidades de carga de deposição de PEDOT	41
5.1.2 Estudo das propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos modificados com PEDOT48	
5.1.3 Síntese das AuNPs sobre o eletrodos modificado com PEDOT	51
5.1.4 Conclusões parciais	66

5.2 ESTUDO DOS PROCESSOS INTERFACIAIS PROMOVIDOS POR BUTILPARABENO E TRICLOSAN NOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT E PEDOT - AUNPS.....	66
5.2.1 Estudo da durabilidade dos eletrodos modificados	73
5.2.2 Caracterização espectroscópica dos eletrodos modificados	77
5.2.3 Conclusões Parciais	82
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTS E PEDOT NTS AUNPS.....	83
5.3.1 Estudo dos processos interfaciais promovidos por butilparabeno e triclosan nos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs (1).....	93
5.3.2 Estudo da durabilidade dos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs	98
5.3.3 Caracterização espectroscópica dos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs.....	101
5.3.4 Conclusões parciais	106
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
REFERÊNCIAS.....	109

1 APRESENTAÇÃO

O desenvolvimento de eletrodos modificados para fins eletroquímicos como, por exemplo, para sistemas de armazenamento de energia,¹ dispositivos fotovoltaicos,² sensores,³ entre outros, é amplamente investigado e aplicado. Para isso há a necessidade de materiais modificadores que apresentem alta condutividade, estabilidade e facilidade de síntese. A classe de materiais na qual encontram-se os polímeros condutores tem sofrido crescente avanço nestas aplicações, pois apresentam propriedades capazes de suprir as características descritas, tornando estes materiais competitivos na substituição de condutores metálicos e semicondutores.^{4,5}

O poli(3,4-etilenodioxítiofeno) – PEDOT é um polímero condutor bastante atrativo para a modificação de eletrodos, sobretudo tratando-se da síntese eletroquímica, a qual é vantajosa devido a possibilidade de controle das propriedades do material formado, além de dispensar pouca energia e quantidade de monômero, originando filmes finos e aderentes ao eletrodo de trabalho com alta condutividade e estabilidade eletroquímica, em comparação a outros derivados de tiofeno.⁶ Entretanto, o mecanismo característico de compressão e expansão decorrente dos processos redox, no qual, íons são inseridos e expelidos da matriz polimérica, com o objetivo de contrabalanceamento de carga, pode gerar uma baixa durabilidade do polímero em ciclos contínuos.⁷

Uma alternativa de contorno a este problema é a obtenção de estruturas nanométricas de polímeros condutores. Como por exemplo, a síntese de nanotubos de PEDOT, que é interessante devido a formação de uma estrutura bastante distinta da característica morfologia globular, conferindo propriedades diferenciadas ao material ou, podendo ainda potencializar as propriedades do polímero.⁸ A formação de nanotubos tanto de PEDOT⁸ como de polipirrol⁹ é descrita de maneira eficiente utilizando *templates* de alaranjado de metila (methyl orange – MO). Estas moléculas na presença de Fe^{3+} ou H^+ apresentam a capacidade de agregação, formando estruturas tubulares ou paralelepípedos, que posteriormente podem servir como molde, orientando o crescimento do polímero sobre sua superfície.¹⁰

Dentro do contexto da formação de estruturas nanométricas, há também a possibilidade da combinação de materiais de diferente natureza, como por exemplo a formação de híbridos pela incorporação de nanopartículas metálicas. Os materiais

híbridos são definidos como uma mistura de componentes inorgânico, orgânicos ou ambos e, neste novo material, podem originar-se propriedades diferentes daquelas características dos seus componentes isolados, devido ao sinergismo.^{11,12} A incorporação de nanopartículas metálicas promove a formação de estruturas diferenciadas podendo reduzir o caminho difusional para o transporte de íons, e também alterar o estado de dopagem, fazendo com que ocorra uma maior estabilização da forma condutora do polímero.¹³ Além disso, devido a maior área superficial, é favorecida a cinética das reações interfaciais.^{12,14}

A síntese de nanopartículas metálicas é amplamente descrita em literatura, podendo ocorrer de forma química¹⁵ ou eletroquímica.¹⁶ Um destaque deve ser dado às distintas características promovidas pelas elevada razão área/volume gerando propriedades óticas bastante específicas, além do efeito de confinamento quântico, que promove um expressivo aumento na energia superficial das nanopartículas. Desse modo, além das características já atribuídas, em especial, as nanopartículas de ouro (AuNPs), vêm sendo amplamente aplicadas no desenvolvimento de sensores de diferentes moléculas, devido às suas propriedades catalíticas somada a sua estabilidade física, a qual implica em biocompatibilidade, possibilitando também a aplicação no desenvolvimento de biossensores.¹⁷

Uma vez descrita as vantagens e possibilidades do desenvolvimento de materiais híbridos compostos por PEDOT-AuNPs, é importante salientar que o desenvolvimento de um material promissor para qualquer aplicação está intimamente ligado a uma detalhada caracterização e descrição dos processos fundamentais que governam as propriedades dos eletrodos modificados. Assim, a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (Electrochemical Impedance Spectroscopy – EIS) apresenta-se eficiente na elucidação de processos interfaciais, que por meio de uma pequena perturbação no sistema é capaz de fornecer informações sobre a resistência do material depositado, a formação da dupla camada elétrica e, conseqüentemente a morfologia, os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito e também sobre os processos de intercalação de carga na matriz polimérica.^{18,19}

Neste contexto o presente trabalho mostra a compreensão detalhada do material sintetizado, visando também o conhecimento dos eletrodos modificados frente a processos de eletrocatalise, promovido pelo catecol e, processos de adsorção. Nesta última etapa destaca-se a possibilidade de detecção de moléculas

micropoluentes que não apresentam resposta eletrocatalítica, como o triclosan e butilparabeno, as quais, neste trabalho foram possíveis de detectar pelos eletrodos modificados utilizando a técnica de EIS como transdutor eletroquímico, mostrando potencialidade para o desenvolvimento de um sensor impedimétrico para detecção de micropoluentes.

ESTADO DA ARTE

1.1 ELETRODOS MODIFICADOS

A IUPAC define como um eletrodo feito de um material condutor ou semicondutor revestido com um filme monomolecular, multimolecular, iônico ou polimérico e que por meio de reações faradaicas (transferência de carga) ou diferenças de potencial interfacial (sem transferência de carga) exhibe propriedades químicas, eletroquímicas e / ou óticas.²⁰ A proposta destes eletrodos é predeterminar e controlar as reações na interface eletrodo/solução, por meio de um material modificador que designa as características físico-químicas ao eletrodo, tornando assim, possível o desenvolvimento de dispositivos com respostas adequadas para várias aplicações.²¹

Os primeiros trabalhos envolvendo a modificação da superfície de eletrodos foram publicados no início da década de 70, pois até então apenas eram utilizados os eletrodos conhecidos como “*bare*”, que são àqueles que exploram as propriedades dos próprios eletrodos de trabalho sem nenhuma modificação sobre sua superfície, e os quais normalmente eram constituídos de metais nobres ou ainda metais de transição. Como exemplo, no trabalho de Sao e Sawyer,²² os autores exploraram a reação de oxidação de dióxido de enxofre dissolvido em meio aquoso utilizando eletrodos de ouro e platina. Mostraram, por voltametria cíclica, que a reação de transferência de elétrons para a oxidação do analito ocorreu predominantemente no eletrodo de ouro, na varredura catódica, próximo ao potencial que ocorre a evolução de hidrogênio, houve uma diminuição na atividade catalítica proporcionada pela adsorção de hidrogênio ou processos correlacionados. Além deste, são encontrados diversos trabalhos em literatura que descrevem a utilização eficiente de eletrodos não modificados.^{23,24}

A primeira aplicação de um eletrodo modificado foi mostrada por Lane e Hubbard,²⁵ onde foram adsorvidas olefinas funcionalizadas sobre a superfície de um eletrodo de platina com o intuito de investigar a tendência de quimissorção de grupos alcenos sobre a superfície do eletrodo modificado. Neste trabalho algumas importantes constatações foram obtidas, uma delas foi a possibilidade de especificidade da reação na superfície do eletrodo por meio do material modificador, pois os autores perceberam que o ácido 3-*alil*-salicílico coordenou seletivamente ao ferro em função do potencial aplicado. Também por meio do mesmo resultado concluiu-se que há a possibilidade de direcionar a reação que irá ocorrer prioritariamente pela escolha do potencial aplicado.

Há uma vasta área para a aplicação de eletrodos modificados, sendo as principais, a eletroquímica²⁶⁻²⁸ e eletroanalítica,^{8,29} de modo que o desenvolvimento de dispositivos com propriedades diferenciadas é de grande interesse nas pesquisas, pois estes dispositivos oferecem vantagens relacionadas a versatilidade e a diversidade devido a ampla possibilidade de materiais modificadores, unindo-se ao fato da simplicidade da síntese e a utilização de pequenas quantidades de reagente.

Um dos cuidados necessários para o desenvolvimento de um eletrodo modificado com propriedades estáveis e duráveis é a metodologia de modificação, que é basicamente constituída pelo modo químico ou eletroquímico. A metodologia química aborda diversas formas de modificação sendo as principais baseadas nos processos de adsorção. Este é um dos processos pioneiros para a modificação de eletrodos. Consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado, posteriormente esta solução é colocada em contato com o eletrodo de trabalho, podendo ser por meio de imersão,³⁰ ou ainda a solução pode ser gotejada sobre o eletrodo de trabalho, seguida da evaporação do solvente.³¹ Apesar da facilidade e simplicidade na modificação destes eletrodos, a possibilidade da formação de apenas uma camada do material modificador, limita a faixa de resposta linear. Além disso, tratando o fenômeno de adsorção como um processo de equilíbrio, é inevitável a dessorção de moléculas do eletrodo para o meio reacional durante a aplicação, podendo gerar perda de reprodutibilidade, e consequentemente reduzindo a vida útil do dispositivo.³²

Outra maneira de modificar quimicamente o eletrodo, é pela formação de um material compósito com o próprio substrato. Esta técnica é utilizada para modificar eletrodos a base de carbono em pó, tais como eletrodos de pasta de carbono ou

eletrodos impressos. O método consiste na mistura de uma solução contendo o material modificador com o carbono em pó, posteriormente ocorre a evaporação do solvente. Entretanto, esta técnica não permite controlar precisamente a quantidade e distribuição do material modificador, além disso, também pode haver a perda gradual do modificador para a solução.³³

Uma técnica bastante empregada para a modificação química de eletrodos é aquela constituída de camada por camada, do inglês *layer-by-layer*. O método é baseado na adsorção alternada de espécies de cargas opostas sobre a superfície do eletrodo a partir de uma solução diluída, de modo que a formação do filme pode ser atribuída prioritariamente às interações eletrostáticas, podendo ter contribuições relacionadas a ligações covalentes. Esta técnica é vantajosa devido a possibilidade de formação de diversas camadas, permitindo assim, a associação de diferentes funcionalidades em um mesmo filme. Porém o processo de preparo destes filmes exige mais tempo em relação aos outros.³⁴

Desta forma os métodos eletroquímicos de modificação de eletrodos vêm com a perspectiva de suprir as dificuldades encontradas nos métodos químicos, tornando-se então uma das técnicas mais aplicadas, pois possui como uma das principais características a capacidade do ajuste das condições durante a síntese, tais como o potencial aplicado, a quantidade de material e também o tempo de deposição, que consequentemente permitem o controle das características do filme depositado, como a morfologia e condutividade.^{35,36}

O método de deposição eletroquímica baseia-se em um processo proporcionado pela aplicação de um potencial suficiente para que ocorra uma reação de oxidação ou redução, formando assim o material modificador sobre a superfície do eletrodo de trabalho. Um dos primeiros trabalhos que descrevem a síntese eletroquímica, foi publicado por Itaya, K. e colaboradores, no qual é explorada a modificação eletroquímica de eletrodos de platina, carbono vítreo e SnO₂ com azul da Prússia.³⁷ Os autores observaram que a quantidade de material depositado pode ser facilmente controlada pela alteração da densidade de corrente, potencial aplicado ou tempo de eletrólise e, ainda que os eletrodos modificados apresentaram excelente estabilidade em meio aquoso. Uma pesquisa mais recente publicada por Bai, S. e colaboradores,³⁸ mostra as variações morfológicas e na resposta eletroquímica a um nitro-analito, utilizando um eletrodo modificado por eletropolimerização controlada de derivados de tiofeno. No trabalho citado, a deposição eletroquímica é realizada por

voltametria cíclica e também por cronoamperometria, utilizando três diferentes monômeros. Pelo método de voltametria cíclica os autores variaram o número de ciclos durante a eletrodeposição e pela cronoamperometria foi variado o tempo de deposição, condições que geraram filme com morfologias diferentes. Ainda no mesmo trabalho foi variado o eletrólito utilizado durante a síntese eletroquímica, e foi constatado que esta condição pode originar uma considerável variação na hidrofobicidade do filme formado.

Devido as inúmeras possibilidades de variação durante a síntese de materiais e ao fato da facilidade e rapidez de utilização, as técnicas eletroquímicas de deposição vêm sendo extensivamente utilizadas na síntese de diferentes materiais, tais como metais,³⁹ óxidos metálicos,⁴⁰ polímeros condutores,⁴¹ e também materiais híbridos⁴² e compósitos.⁴³

1.2 PEDOT: SÍNTESE E APLICAÇÕES

A classe de polímeros condutores foi descoberta em meados da década de 70⁴⁴ e, desde então, a pesquisa baseada nestes materiais está em constante desenvolvimento. As propriedades intrínsecas ocorrem porque possuem propriedades elétricas e ópticas similares às metálicas e a estabilidade mecânica e processabilidade semelhantes aos polímeros convencionais. Assim, os polímeros condutores vêm sendo estudados para numerosas aplicações, como por exemplo, sensores,³ dispositivos eletrocromicos,⁴¹ baterias,⁴⁵ supercapacitores⁴⁶ e dispositivos fotovoltaicos.⁴⁷

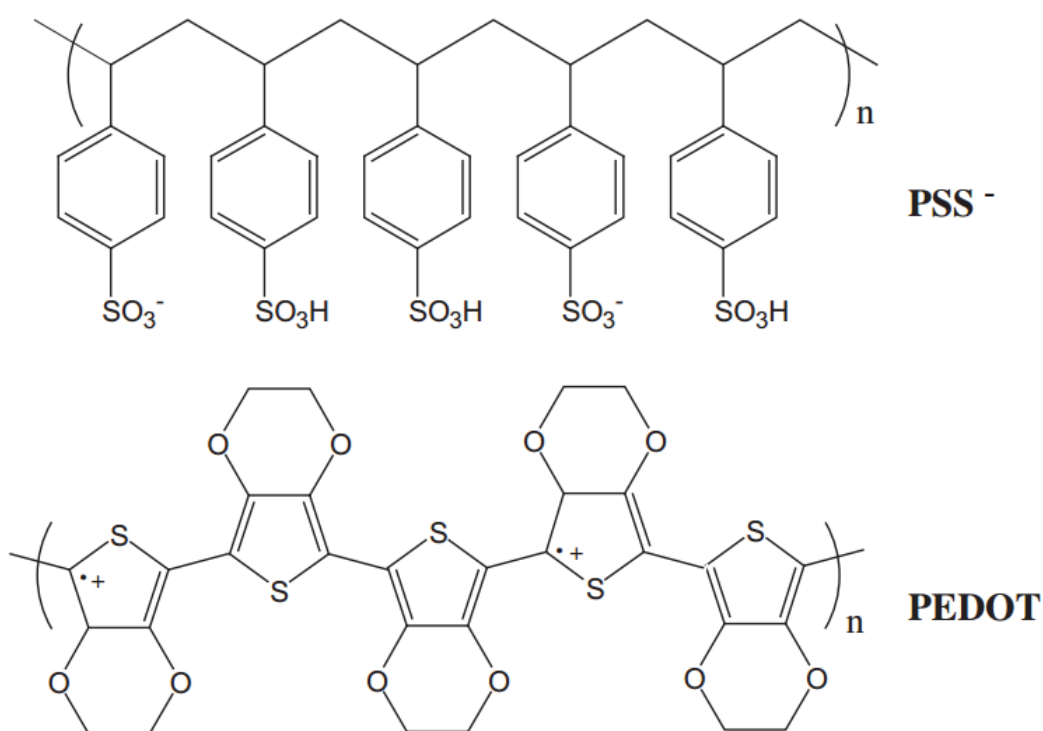
O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) – PEDOT é um polímero condutor que vem sendo extensivamente estudado devido à sua alta condutividade, o baixo potencial de oxidação, um *bandgap* moderado juntamente com uma excelente estabilidade do seu estado oxidado⁴⁸. A condutividade do PEDOT, bem como dos polímeros condutores em geral, ocorre devido à presença de ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica, resultando assim em um sistema conjugado.⁴ Entretanto a alta condutividade atribuída a estes materiais não provém somente de sua própria estrutura. O processo de oxidação parcial da estrutura polimérica, por método químico ou eletroquímico, conhecido como dopagem, tem a função de conferir ao polímero uma melhora expressiva na condutividade. Durante este processo, o polímero adquire cargas positivas, que podem ser neutralizadas por meio da incorporação de

substituintes doadores de elétrons, que exercem a função de dopantes, e além disso, também podem interferir em outras propriedades do material, como por exemplo, solubilidade, estabilidade térmica e potencial de oxidação.⁴⁹

Nesse âmbito, muitos trabalhos são encontrados na literatura descrevendo a utilização de moléculas anfífilas como dopantes. Durante os processos redox, estas moléculas não são intercambiadas, devido a interação da parte hidrofílica da molécula dopante com os segmentos carregados da matriz polimérica e a parte hidrofóbica interage com a matriz neutra.⁵⁰

Dentre as diversas moléculas anfífilas utilizadas, o poliestireno sulfonato de sódio – PSSNa, cuja estrutura é mostrada na FIGURA 1 juntamente com a estrutura do polímero, é bastante explorado, pois além de atuar como dopante contribui para a melhora na solubilidade do monômero EDOT.⁵¹ O material sintetizado nessas condições produz filmes microestruturados, com atividade e estabilidade eletroquímica, bem como, alta condutividade iônica.⁶

FIGURA 1. ESTRUTURAS DO PSS⁻ E DO PEDOT.



FONTE: adaptado de Ouyang, J⁵²

As propriedades citadas são favoráveis para diversas aplicações, como por exemplo, no trabalho de Kim, Y. H. e colaboradores,⁵³ no qual filme de PEDOT:PSS⁻ foi aplicado em células solares. Este filme foi sintetizado sobre substrato de tereftalato de polietileno (PET) pelo método de *spin coating*. Depois da deposição o filme foi aquecido a 120°C, para remoção de água residual e, posteriormente imerso em um banho de etilenoglicol por 30 minutos. Os autores descrevem que o método de pós-tratamento faz com que algumas das moléculas de PSS⁻ sejam removidas do filme, causando alterações na conformação e ordenação das cadeiras poliméricas, promovendo então, melhoras na condutividade do material depositado. Depois de sintetizado, o filme altamente condutor, apresentou propriedades promissoras para a aplicação em células solares. Outro estudo recentemente realizado por Mochizuki, T. e colaboradores,⁵⁴ descreveu a síntese do filme de PEDOT:PSS obtido pelo método de revestimento com extensor sobre substrato de PET. O material desenvolvido pode ser aplicado como um painel sensível ao toque. O PEDOT:PSS também é aplicado para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos, tal como o exemplo mostrado pelo trabalho de Hryniewicz e colaboradores,⁴⁸ no qual um eletrodo é modificado eletroquimicamente por um filme de PEDOT:PSS, e aplicado como sensor eletroquímico para a detecção de nitrofenóis e compostos organofosforados. Os autores afirmaram que a detecção simultânea dos isômeros, 2, 3 e 4 nitrofenol, além do DEDNPP e Paraoxon, foi possível pela análise dos picos de oxidação dos intermediários gerados pela redução direta dos grupos nitro, além disso, apresentou a detecção simultânea dos isômeros, mostrando que este é um material promissor para o monitoramento ambiental.

Além disso, a síntese do PEDOT utilizando moléculas anfífilas capazes de formar estruturas que direcionem o crescimento do polímero tem sido foco de grande interesse. Como por exemplo no trabalho desenvolvido por Sui e colaboradores,⁵⁰ onde foi realizado um estudo da síntese química de microesferas ocas de PEDOT utilizando uma mistura dos surfactantes brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (DBSNa). As microesferas foram testadas na eletrocatalise de ácido áscorbico, as quais mostraram resultados superiores em comparação as partículas granulares de PEDOT. Outro exemplo, é o trabalho reportado por Wu e colaboradores,⁵⁵ que com a finalidade de melhorar o desempenho eletroquímico do PEDOT:PSS, para a aplicação em microeletrodos neurais, realizaram a síntese eletroquímica do PEDOT utilizando o surfactante dodecilsulfato

de sódio (SDS). O material resultante apresentou melhoras significativas no desempenho eletroquímico e na capacidade antienvhecimento em comparação do PEDOT:PSS, além de mostrar uma morfologia distinta que contribuiu para as alterações observadas.

Recentemente, a possibilidade de obtenção de polímeros condutores com estruturas nanométricas tem recebido grande atenção pois, além da potencialização das propriedades já conhecidas ainda podem ser atribuídas novas funções devido ao efeito nanométrico, viabilizando a aplicação eficiente destes materiais no reconhecimento molecular,⁵⁶ liberação controlada de fármacos,¹¹ armazenamento e conversão de energia,⁵⁷ sensores,⁵⁸ entre outros.^{8,59} Sendo as principais metodologias de síntese de polímeros condutores nanoestruturados baseadas na utilização de *hard* e *soft templates*,^{14,60} polimerização interfacial⁶¹ e *electrospinning*.¹¹

A metodologia de síntese utilizando *templates* necessita de estruturas que possam atuar como base para o crescimento do polímero, direcionando-o a crescer acompanhando sua forma física. O alaranjado de metila (MO), apesar de não ser considerado um surfactante por não apresentar concentração micelar crítica, apresenta em sua estrutura uma cabeça hidrofílica ligada a uma cauda hidrofóbica, e suas propriedades lhe conferem a capacidade de formar dímeros e oligômeros. A utilização de agentes oxidantes como o Fe^{3+} ou H^+ , durante a síntese, faz com que as moléculas de alaranjado de metila sofram um processo de agregação, dando origem a nanoestruturas tubulares ou em forma de paralelepípedos insolúveis no meio. Estes agregados formados podem atuar como *templates* para o crescimento polimérico.^{9,10,62}

A primeira proposta de síntese eletroquímica de nanotubos de polipirrol utilizando alaranjado de metila como *template* foi realizada por Lu e colaboradores, onde neste trabalho os autores descrevem a utilização de aço inoxidável, ouro e ITO como substrato, mostrando que durante a síntese eletroquímica, devido a eletrólise da água, houve a formação de íons H^+ , favorecendo a formação de agregados. Além disso, o aço inoxidável mostrou melhor eficiência para a formação das nanoestruturas, pois ocorreu a dissolução de íons Fe^{2+} provenientes do substrato, que atuaram como inibidores das cargas eletrostáticas, diminuindo a repulsão entre os agregados de MO.⁶³

A primeira síntese eletroquímica de nanotubos de PEDOT foi descrita recentemente por Vidotti e colaboradores. Neste trabalho foi avaliada a influência do

pH na formação dos nanotubos de polímero, sendo que os valores de 7, 4 e 2 foram estudados. A síntese realizada em pH 7 produziu preferencialmente o PEDOT em sua forma globular, pois como em meio neutro a agregação do MO depende totalmente da formação de H^+ proveniente da eletrólise, os estágios iniciais de polimerização não contam com a formação dos agregados para o crescimento do polímero. Já nos valores de pH = 4 alguns agregados estão presentes no início da polimerização, então é possível ver a formação dos nanotubos, porém ainda há PEDOT na forma globular. No meio com pH = 2 os agregados já estão formados antes de iniciar o processo de síntese, assim a polimerização ocorre diretamente em torno do *template*, mostrando ser este o valor de pH mais eficiente para a síntese dos nanotubos de PEDOT.⁸

Apesar das inúmeras possibilidades de aprimoramento das propriedades dos polímeros condutores, ainda há algumas limitações, podendo ser relacionadas a instabilidade mecânica originada pelo processo de compressão e expansão durante as reações redox, resultando em uma baixa durabilidade em ciclos contínuos.¹ Outra questão, depende da necessidade de uma interface eletroativa com um grande número de sítios ativos para melhorar a cinética das reações interfaciais.⁶⁴

Neste contexto, a síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos se mostra como uma metodologia promissora para contornar os problemas citados. Dentro da perspectiva eletroquímica, a incorporação de nanoestruturas metálicas em matrizes poliméricas pode ser vista como uma alternativa favorável, pois em princípio, essas partículas poderiam aumentar a condutividade além de atuar juntamente com o polímero condutor nas reações eletrocatalíticas.^{12,65}

1.3 NANOPARTÍCULAS DE OURO

A formação de nanopartículas de ouro sobre o filme de PEDOT ocorre por meio de soluções contendo sais de ouro, e de acordo com o que é descrito em literatura, existe uma afinidade de interação do ouro com os átomos de enxofre disponíveis na estrutura do polímero, tornando assim uma síntese viável e com grandes possibilidades de resultados satisfatórios relacionados a estabilidade e condutividade do PEDOT.^{66,67}

As propriedades excepcionais apresentadas pelas AuNPs em comparação ao ouro em sua forma *bulk* ocorrem devido às suas características óticas, magnéticas e eletrônicas, sendo que estas propriedades são diretamente associadas ao tamanho e a forma das nanopartículas. Algumas das propriedades das nanopartículas de ouro

são especialmente destacadas devido a sua possível exploração para a potencialização de propriedades de outros materiais.⁶⁸

Nos nanomateriais os elétrons ocupam um volume reduzido nos orbitais atômicos ou moleculares, com isso, os elétrons ficam confinados, portanto, torna-se mais difícil seu deslocamento entre as bandas de valência (BV) e as bandas de condução (BC), gerando então o efeito de confinamento quântico. Sendo assim, com a redução do tamanho das nanopartículas e o aumento da razão área/volume, aumenta a distância entre a BC e BV e os elétrons ficam cada vez mais confinados, tendo como consequência o aumento na energia total do sistema. Além disso, o grande número de átomos expostos na superfície das nanopartículas possui poucos átomos vizinhos e também números de coordenação incompletos promovendo elevada energia superficial. A somatória dos efeitos faz com que ocorra um expressivo aumento na energia total do sistema, conferindo a este material propriedades interessantes para aplicações que necessitem de alta energia superficial, como por exemplo em sistemas catalíticos e de adsorção.^{68,69,70}

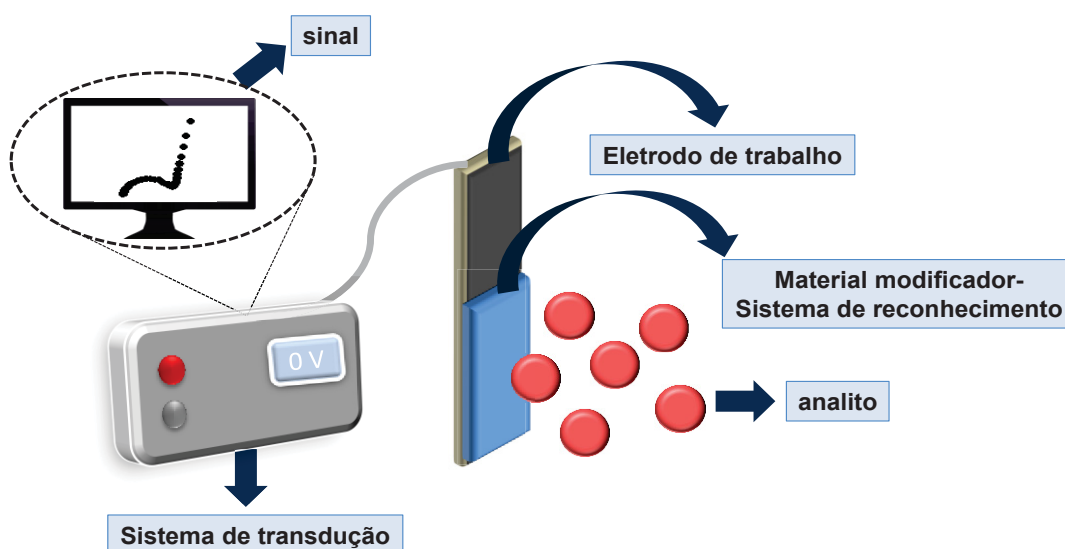
Goh e colaboradores ancoraram nanopartículas de ouro em nanoredes de PEDOT visando o desenvolvimento de um dispositivo eletrocatalítico para a oxidação de etanol e 2-propanol em meio alcalino. Foi utilizado como substrato a malha de carbono e a reação de oxidação foi acompanhada por voltametria cíclica. A atividade catalítica do eletrodo modificado com PEDOT-AuNPs se mostrou cinco vezes superior em termos de densidade de corrente de pico, em relação ao eletrodo de malha de carbono modificado com AuNPs, além de apresentar boa durabilidade e reprodutibilidade. O PEDOT por si só não apresentou resposta eletrocatalítica. Os autores atribuíram a melhora na atividade eletrocatalítica a vários fatores: à presença das nanopartículas de ouro, à estrutura tridimensional e também à condutividade do polímero.⁷¹

Sendo assim, o estudo e desenvolvimento de sistemas de detecção baseados nestas estruturas podem originar dispositivos rápidos, eficientes e de baixo custo, cuja importância é notável para diversas áreas da ciência e tecnologia, abrangendo aplicações médicas, alimentícias e também ambiental.^{28,48}

1.4 TRANSDUTORES ELETROQUÍMICOS

De maneira geral, os sensores devem ser capazes de responder a um estímulo e o fenômeno que ocorre na interface precisa ser reconhecido e convertido em um sinal mensurável. Esta última etapa é realizada pelo sistema de transdução, o qual precisa ser adequado ao fenômeno, altamente sensível e rápido, para que todo esse processo ocorra de forma eficiente. Na FIGURA 2 é mostrado um esquema representativo dos componentes de um dispositivo de detecção.

FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM SISTEMA DE DETECÇÃO.



FONTE: O autor (2019).

Existem diversos fenômenos nos quais são baseados os transdutores, sendo que dentre os mais conhecidos estão os eletroquímicos, ópticos, piezoelétricos e calorimétricos.^{72,73}

Os transdutores eletroquímicos são os mais frequentemente utilizados, devido ao seu baixo custo, facilidade de aplicação, alta sensibilidade, resposta rápida e também estabilidade. Os sistemas de transdução eletroquímica se dividem em algumas classes, de acordo com a forma como o sinal é detectado:⁷⁴

- Amperométrico: sua resposta é baseada na medida da corrente resultante dos processos redox de uma espécie eletroativa, ou seja, a transferência de elétrons do analito para o eletrodo ou do eletrodo para o analito. Este fluxo de elétrons depende das propriedades do analito e também pode ser controlado pela aplicação de potencial sobre o eletrodo de trabalho.⁷⁵

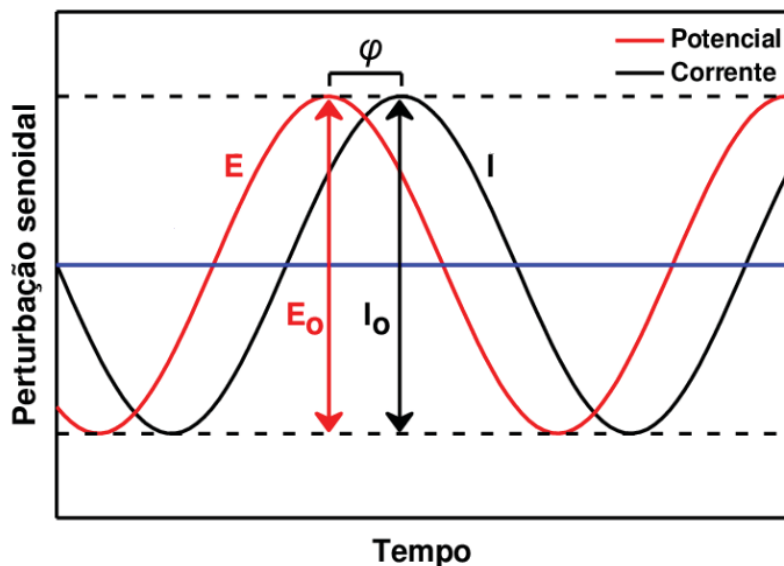
- Potenciométrico: baseados na medida de diferença de potencial na cela eletroquímica, em que não há fluxo de corrente significativa, podendo fornecer informações sobre íons em solução.⁷⁶
- Condutimétrico: as medidas são realizadas baseando-se na variação de condutância, proveniente da formação ou consumo de espécies iônicas no meio reacional, alterando a quantidade de portadores de carga.⁷⁶
- Impedimétrico: baseado na medida de variação de impedância promovida por fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.⁷⁷

1.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A técnica de EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) desde muito tempo vem sendo aplicada como meio de transdução para o estudo de sistemas eletroquímicos, desde aqueles que envolvem processos corrosivos, eletrodeposição, sistemas de armazenamento de energia e também sensores.⁷⁸

O princípio da técnica é baseado na aplicação de uma pequena perturbação senoidal ($AC - alternating\ current - (E)$), FIGURA 3. FIGURA e a resposta é obtida na forma de corrente (I). Em um sistema linear, ou quase linear, a resposta da corrente para um potencial sinusoidal será uma senoide para a mesma frequência, porém, de fase modificada, onde φ representa o ângulo de defasagem. A corrente em fase com o sinal aplicado, determina a componente real da impedância (resistividade), enquanto que a resposta de corrente fora de fase determina a componente imaginária (capacitância). É importante que a tensão ac aplicada seja pequena suficiente para a obtenção de uma resposta linear, permitindo a análise por meio de circuitos equivalentes simples.⁷⁹

FIGURA 3. FIGURA REPRESENTATIVA DE SINAIS SENOIDAIS DE POTENCIAL E RESPOSTA DE CORRENTE, SENDO A LINHA EM AZUL A APLICAÇÃO DO POTENCIAL CONTÍNUO, E_0 E I_0 REPRESENTANDO A AMPLITUDE E φ O ÂNGULO DE DEFASAGEM.



Fonte: Adaptado de Campos, O. S.(2016)⁸⁰

Ao contrário das técnicas eletroquímicas convencionais, tais como a voltametria cíclica (CV- *cyclic voltammetry*), que é projetada para fornecer informações longe da condição de equilíbrio, a EIS possui a característica de fornecer informações do sistema em condições de variação mínima de corrente e potencial, permitindo assim identificar e separar diferentes contribuições para as respostas elétrica e dielétricas de um material. A compreensão de como vários parâmetros influenciam o mecanismo de resposta e a cinética da reação interfacial contribui expressivamente para o desenvolvimento de dispositivos com características de respostas novas e aprimoradas.⁸¹

Como a EIS se mostra como uma técnica altamente sensível, pequenas alterações na interface podem ser detectadas e caracterizadas, por isso é bastante utilizada na investigação de alterações morfológicas, elétricas, composicional, entre outras.⁸¹

Um trabalho publicado por Bowden e colaborador, realizou um monitoramento pela técnica de EIS, da adsorção de citocromo eletroativo proveniente de coração de cavalos, em eletrodos de ouro modificados com carboxitiol, por meio da medição contínua da variação da pseudocapacitância, que foi proporcional a quantidade de proteína adsorvida. Também foi possível acompanhar os processos difusionais, onde

inicialmente logo após a adição do analito a adsorção é limitada pela difusão e, no decorrer do tempo a limitação é superada, originando um aumento na taxa de adsorção.⁸² Outro trabalho mais recente realizado por Messaddeq e colaboradores mostrou a resposta impedimétrica de um eletrodo de carbono impresso funcionalizado com ácido 3-aminofenilborônico para a detecção de glicose. Inicialmente a EIS foi utilizada para caracterizar a etapa de funcionalização do eletrodo, onde pode ser visto que a imobilização da molécula atuou como uma barreira para a cinética de transferência de elétrons na interface com o eletrólito. Da mesma maneira a detecção da glicose foi baseada no aumento da resistência de transferência de elétrons com o aumento da concentração do analito, de modo que a técnica se mostrou eficiente, estável e viável para a aplicação em outros sistemas semelhantes.⁸³

A técnica se mostra como sensível indicadora de uma variedade de fenômenos físicos e químicos. O estudo e monitoramento de processos interfaciais utilizando EIS torna-se interessante, pois é possível acompanhar de maneira rápida e fácil alterações promovidas por processos eletrocatalíticos ou simplesmente processos adsorptivos, visando a aplicação em sistemas de sensoriamento.

1.5 PROCESSOS DE ELETROCATÁLISE E DE ADSORÇÃO

A catálise de reações eletroquímicas ou eletrocatalise consiste na exposição de um analito a uma forma ativa de um catalisador capaz de trocar um elétron com a espécie de interesse em um potencial menos negativo (no caso de uma redução) ou menos positivo (no caso de uma oxidação), do que o potencial necessário para que estas reações redox ocorram diretamente na superfície do eletrodo.⁸⁴

A taxa do processo da reação eletrocatalítica é governada por algumas etapas, sendo elas: (1) difusão do analito do *bulk* até a superfície do eletrodo, (2) adsorção e (3) transferência eletrônica. Sendo que dentre estas principais etapas, o analito precisa perder as moléculas de solvatação, difundir através da dupla camada elétrica, ajustar a esfera de hidratação ao receber ou doar elétrons e, finalmente, ocorrer o processo inverso até as moléculas difundirem para o *bulk* novamente. Dessa forma, as etapas de adsorção e limitações cinética e difusional podem ser alteradas pelo controle das condições do eletrólito, como pH, solvente e íons dissolvidos ou também por meio da modificação da superfície do eletrodo de trabalho.⁸⁵

A eletrocatálise é uma maneira bastante eficiente na detecção de compostos orgânicos, porém, existem moléculas que não apresentam resposta eletrocatalítica ao eletrodo modificado. Isso não é um indicativo de que a mesma não possa ser detectada ou quantificada, pois por meio de técnicas sensíveis como a EIS, por exemplo, as mais sutis alterações interfaciais, como os processos de adsorção, podem ser detectadas, podendo inclusive ocorrer em concentrações muito mais baixas em comparação às demais técnicas eletroquímicas.⁸¹

No trabalho publicado por Lakshminarayanan e Subramanian, os autores realizaram um estudo da cinética de adsorção de alcanotóis em ouro por meio da técnica de EIS. O acompanhamento da formação da monocamada auto-organizada foi realizado pela variação da capacitância interfacial, a partir da qual foi possível calcular a cobertura da superfície em função do tempo. Os resultados mostraram que a adsorção segue a cinética de Langmuir nas mais altas concentrações, 20 mmol L⁻¹, e é controlada por difusão em valores de aproximadamente 5 mmol L⁻¹, além disso, foi possível observar que a adsorção em uma concentração de 1 mmol L⁻¹ é tão rápida, que 40% da monocamada é formada nos primeiros 500 ms.⁸⁶

A adsorção por sua vez, é definida como um processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido) fica presa à superfície de um sólido, sendo então considerado um fenômeno de superfície. De forma geral, uma espécie é removida do soluto, denominada adsorbato, acumulando-se na fase sólida, denominada adsorvente. O processo é provocado por interações físicas ou químicas, dependendo das forças envolvidas.^{87,88}

Na adsorção física, as forças de atração entre as moléculas da fase líquida com a fase sólida são maiores em comparação às forças atrativas que ocorrem no próprio líquido. A interação pode ocorrer por forças de van der Waals, não formando ligações químicas. Já na adsorção química são formadas ligações entre as moléculas de adsorvente e adsorbato, envolvendo transferência de elétrons, e as moléculas tendem a permanecer em sítios que favoreçam o maior número de interações possíveis. Este tipo de adsorção geralmente ocorre em apenas uma camada e normalmente, é precedida de adsorção física.^{87,88}

Independente do processo de adsorção ocorrer física ou quimicamente, a detecção desse fenômeno pode ser vantajosa no monitoramento ambiental, onde grande parte dos poluentes apresentam estruturas estáveis que são difíceis de acompanhar por meio da eletrocatálise.

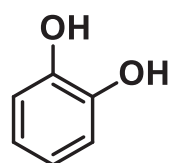
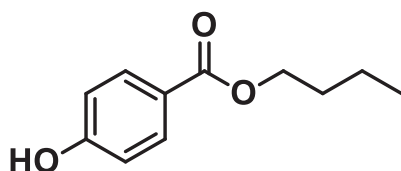
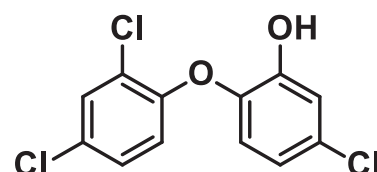
1.6 MICROPOLUENTES

Há um grande apelo ambiental pelo desenvolvimento de técnicas capazes de detectar e quantificar compostos poluentes. Muitas atividades humanas como por exemplo, o abastecimento público, industrial e irrigação agrícola, necessitam diariamente de grandes quantidades de água, por isso a demanda global de água doce continua crescente, no entanto, os recursos hídricos estão cada vez mais ameaçados pela contaminação química e biológica. Produtos químicos artificiais e compostos orgânicos são sintetizados em larga escala para atender a demanda industrial, que são destinados a produtos médicos, farmacêuticos, cosméticos e outros diversos produtos de consumo comum.^{89,90}

Devido à esta grande variedade de uso, e também a diferentes níveis de eficácia no tratamento de águas residuais, muitas dessas substâncias podem atingir o meio ambiente, que em concentrações inadequadas podem causar riscos para os seres vivos. Inúmeros pesquisadores relataram a presença desses contaminantes, que também são conhecidos como micropoluentes, em água superficiais e subterrâneas. Assim a preocupação frente a este problema é crescente na comunidade científica e na sociedade em geral. Portanto o desenvolvimento de dispositivos que sejam capazes de monitorar e até extrair tais contaminantes das águas tornou-se um tema de fundamental importância.⁹¹

Dentre os diversos micropoluentes, o catecol, butilparabeno e triclosan, cujas estruturas são mostradas na FIGURA 4, possuem propriedades antioxidante, antibactericida e antimicrobiana, e por isso são amplamente utilizados em produtos de cuidados pessoais, farmacêuticos e no processamento de alimentos. O catecol, é matéria prima essencial e subproduto de várias indústrias químicas. Este composto fenólico é utilizado principalmente na produção de cosméticos antioxidantes e pesticidas.^{92,93} A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA e a União Europeia (UE) consideram este composto como um poluente ambiental,⁹⁴ sendo que seres humanos expostos a altas concentrações de catecol podem apresentar dores de cabeça, fadiga, zumbido, tontura, edema de órgãos internos e irritação na pele.⁹⁵

FIGURA 4. ESTRUTURAS QUÍMICAS DO CATECOL, BUTILPARABENO E TRICLOSAN.

**Catecol****Butilparabeno****Triclosan**

FONTE: O autor (2019)

Os parabenos são principalmente utilizados nos produtos de cuidados pessoais como pasta de dentes, desodorantes, cremes de beleza e protetores solares, também são utilizados em alimentos enlatados e bebidas como conservantes.⁹⁶ Devido a sua baixa toxicidade, rápida absorção, metabolização e excreção pelo corpo humano, geralmente são considerados com mínimo risco para a saúde humana, entretanto, estudos revelaram a presença de alguns parabenos em amostras de tecidos de câncer de mama, o que leva a suposição de que a utilização regular de desodorantes e outros cosméticos contendo parabeno podem fazer com que ocorra um acúmulo destas moléculas no organismo, podendo causar maiores problemas.⁹⁷ Além disso, também foi detectada a presença de parabenos em diferentes meios, como águas superficiais, esgoto bruto, alimentos e até na poeira doméstica, sugerindo a onipresença destes compostos.⁹⁸

O triclosan, por sua vez, é infundido em diversos produtos de consumo como utensílios de cozinha, brinquedos, roupas de cama, meias e sacos de lixo⁹⁸. Estudos recentes sugerem que a decomposição parcial do triclosan leva a formação do metil triclosan, o qual possui maior potencial para a bioacumulação. Ambos compostos também foram encontrados em águas superficiais, em estações de tratamento de efluentes e em peixes. Há alguns estudos nos quais existe uma preocupação de que o triclosan pode gerar efeitos adversos na homeostase tireoidiana, devido a semelhanças nas estruturas da molécula do contaminante com a estrutura do hormônio da tireóide.⁹⁹

Os micropoluentes encontram-se no meio ambiente em níveis traço, e em uma significativa variedade de substâncias, exigindo assim, técnicas com alto nível de

qualidade analítica para sua detecção e quantificação. Sendo que os métodos geralmente utilizados para detectar e quantificar os micropoluentes citados são àqueles baseados em resposta cromatográficas, entretanto, estes métodos possuem custos elevados e necessitam de um detalhado preparo de amostra. Com o objetivo de minimizar os custos e tempo de análise, já existem trabalhos que utilizam técnicas eletroquímicas para a detecção destes compostos, onde a grande maioria é constituída pela resposta voltamétrica obtida a partir dos processos redox das moléculas na superfície de um eletrodo modificado. No entanto, ainda é necessária uma compreensão detalhada da interação dos analitos com o eletrodo modificado, para que assim as condições ideais para a detecção sejam determinadas. Visando também a possibilidade de detecção pelo simples processo de adsorção dos analitos com a superfície do eletrodo, pois existem muitos poluentes cuja estabilidade química dificulta a obtenção de reações catalíticas.¹⁰⁰ Diante da situação, o entendimento da interação dos micropoluentes com os eletrodos modificados é de suma importância. E para que seja obtido o maior número de informações possíveis, técnicas espectroscópicas também podem ser utilizadas para a caracterização.

1.7 FTIR E RAMAN

As técnicas de espectroscopia vibracional obtêm informações a partir de transições vibracionais, fornecendo características a respeito da geometria molecular e também da natureza das ligações químicas. Por isso mostram-se promissoras para o estudo do sistema deste trabalho, constituído de eletrodos modificados com PEDOT e PEDOT-AuNPs e na presença dos analitos. Por apresentarem diferenças entre si, as técnicas podem fornecer informações complementares umas às outras, justificando a utilização de ambas.

A radiação no infravermelho não possui energia suficiente para produzir transições eletrônicas, então para que uma molécula absorva radiação no infravermelho, a mesma deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Somente sob as circunstâncias citadas, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um dos seus movimentos. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e também a distância entre dois centros de cargas.

As vibrações podem ser de estiramento ou deformação angular, as quais também podem ser simétricas ou assimétricas.⁸⁸

A espectroscopia Raman, assim como a espectroscopia no infravermelho, também fornece informações sobre os níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular, entretanto os processos físicos envolvidos nas duas técnicas são diferentes, pois nesta técnica o resultado se dá pelo espalhamento da radiação, e não pela absorção. Na absorção no infravermelho, utiliza-se a radiação policromática na região do IV, a partir da qual alguns componentes são seletivamente absorvidos. Já na espectroscopia Raman emprega-se uma radiação monocromática, geralmente no visível, e o seu espectro é, portanto, um registro da intensidade da radiação espalhada pela amostra em função da energia dessa radiação.^{101,102}

Dependendo da natureza da amostra analisada, pela técnica de Raman, pode gerar alguns efeitos de intensificação de sinal. Sendo um desses efeitos bastante comum em polímeros condutores, conhecido como Raman ressonante. Pois nesta classe de materiais quando a energia do laser incidente se situa próximo ou na região da transição eletrônica, faz com que as transições promovidas pelo laser coincidam com as transições eletrônicas, intensificando o sinal.⁹⁷

A intensificação de sinal causada pelo Raman ressonante apresenta a vantagem de permitir a análise mais detalhada das bandas que sofrem tal efeito, entretanto a mesma intensificação pode também sobrepor algumas bandas referentes a estiramentos importantes para a caracterização do sistema, dessa forma a técnica de FTIR pode entrar como uma ferramenta para suprir esta desvantagem.

Desta forma, neste trabalho a associação de técnicas eletroquímicas, microscópicas e espectroscópicas permitirá a compreensão do sistema como um todo, desde o processo de modificação do eletrodo com PEDOT e AuNPs, sua completa caracterização, até os processos de adsorção dos micropoluentes na superfície do eletrodo modificado. Permitindo assim, estabelecer as melhores condições de um sistema que posteriormente poderá ser utilizado para detecção e quantificação de catecol, butilparabeno e triclosan.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar e caracterizar os processos de adsorção de micropoluentes em eletrodos modificados com PEDOT – AuNPs com o objetivo de melhor compreender os processos interfaciais envolvidos, visando o desenvolvimento de dispositivos de detecção.

2.1.1 Objetivos específicos

- Modificar eletrodos de malha de aço com PEDOT na forma de filme e nanotubos de PEDOT e incorporar AuNPs aos eletrodos modificados;
- Estudar as alterações promovidas pela incorporação das AuNPs;
- Investigar a interação dos micropoluentes catecol, butilparabeno e triclosan com os eletrodos modificados utilizando a técnica de EIS, FTIR e Raman;
- Verificar a possibilidade de desenvolvimento de sensores impedimétricos para a detecção dos micropoluentes.

3 METODOLOGIA

3.1 REAGENTES

Neste trabalho foram utilizados: 3,4-etilenodioxitiofeno - EDOT (97%), ácido tetracloroaurico (III) – $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ácido etilenodiaminotetracético – EDTA, poliestireno sulfonato de sódio – PSSNa, cloreto de potássio - KCl e dihidroxibenzeno – $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, butilparabeno – $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, triclosan $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$, todos da Sigma-Aldrich, sulfato de sódio – Na_2PO_4 e fosfato de potássio dibásico – KH_2PO_4 , da Synth. Todos os reagentes químicos foram utilizados sem nenhum procedimento de purificação. As

soluções foram preparadas com água ultrapura (ElgaLab water 18M Ω cm). Como eletrodo de trabalho foi utilizada malha de aço A105 com área geométrica de 1 cm².

3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO FILME DE PEDOT

A solução do síntese do PEDOT foi preparada a partir da solubilização de 5×10^{-5} mol L⁻¹ do polieletrólito PSSNa em água ultrapura (Mili-Q), à esta solução foi adicionado o monômero EDOT até atingir a concentração de 1×10^{-2} mol L⁻¹. A solução final foi mantida em agitação magnética por aproximadamente 12 horas até a completa solubilização do monômero.

O PEDOT foi sintetizado em condições potencioestáticas aplicando 1,25 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} em um volume de 10 mL da solução de monômero. A quantidade de material depositado foi controlada pelo corte de carga durante a cronoamperometria, sendo assim, diferentes cargas deposição foram estudadas, 50, 100, 200, 300 e 400 mC cm⁻².

O processo eletroquímico foi realizado em uma célula contendo três eletrodos, utilizando um eletrodo de malha de aço, como trabalho, com área geométrica de 1 cm², o eletrodo de referência de Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} e um fio de platina de elevada área superficial como eletrodo auxiliar. Após a deposição eletroquímica os eletrodos foram lavados com água ultrapura (Mili-Q) para evitar a permanência de monômeros não oxidados.

3.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS NANOTUBOS DE PEDOT

A solução de síntese foi preparada a partir da adição de 5×10^{-4} mol L⁻¹ do monômero EDOT em uma solução aquosa contendo 8×10^{-3} mol L⁻¹ de KNO₃ e 5×10^{-3} mol L⁻¹ de alaranjado de metila (methyl Orange - MO). Foi utilizado um banho de ultrassom para auxiliar o processo de solubilização do monômero.

O pH da solução de síntese foi ajustado para o valor de 2, utilizando HNO₃ 1 mol L⁻¹. A síntese foi realizada pelo método potencioestático com aplicação de 1,25 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_{sat}, em 10 mL da solução de monômero, com carga de deposição de 500 mC cm⁻². Após a síntese os eletrodos foram lavados com etanol 50% para a remoção do excesso de MO residual.

3.4 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO – METODOLOGIA 1

As nanopartículas de ouro (AuNPs) foram sintetizadas usando um método descrito em literatura.¹⁶ O banho aquoso para a deposição de ouro é composto por $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, K_2HPO_4 $1,7 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, Na_2SO_3 $3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $4,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Os reagentes foram adicionados nessa ordem para evitar a precipitação de ouro que causa o escurecimento da solução. A eletrodeposição foi realizada por cronoamperometria aplicando $-1,1 \text{ V vs Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{sat}}$, em 10 mL da solução de síntese, com carga de deposição de 30 mC cm^{-2} para a deposição sobre o filme de PEDOT, e a carga de 300 mC cm^{-2} para a deposição sobre PEDOT NTs. Após a deposição eletroquímica os eletrodos, denominados PEDOT – AuNPs (1), foram lavados com água ultrapura mili-Q e submetidos às etapas de caracterização.

3.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO – METODOLOGIA 2

A síntese ocorreu a partir da imersão do eletrodo modificado com PEDOT em solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pelo tempo de 15 minutos, sob agitação magnética. Em seguida o eletrodo foi lavado em água e, posteriormente, submetido a redução eletroquímica. Esta última etapa foi realizada em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com aplicação de potencial catódico de -1 V durante 6 segundos. Finalmente, os eletrodos, denominados PEDOT – AuNPs (2) foram novamente lavados com água ultrapura mili-Q e submetidos às etapas de caracterização.

3.6 PREPARO DAS SOLUÇÕES DE CATECOL, BUTILPARABENO E TRICLOSAN

Todas as soluções foram preparadas a partir dos analitos sem qualquer tratamento prévio. A solução de catecol foi preparada antes da realização de cada experimento, com a finalidade de evitar a oxidação da mesma. Já as soluções de butilparabeno e triclosan foram utilizadas por até 30 dias.

O catecol foi preparado na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, o butilparabeno e triclosan foram preparados a partir dos seus valores de solubilidade máxima em água, sendo $0,207 \text{ g L}^{-1}$ para o butilparabeno e $0,01 \text{ g L}^{-1}$ para o triclosan. A massa desejada

foi pesada e dissolvida em PBS 0,1 mol L⁻¹, e para a total dissolução, as soluções foram deixadas em agitação magnética por 24 horas.

3.7 PREPARO DA SOLUÇÃO DE PBS

A solução de PBS 0,1 mol L⁻¹ foi preparada utilizando os sais KH₂PO₄, Na₂HPO₄ e KCl, sendo que estes foram pesados separadamente. A dissolução em água foi realizada com ajuda do banho ultrassônica, na sequência todos as soluções foram misturadas em um béquer. O ajuste de pH foi realizado com solução de KOH 1 mol L⁻¹, utilizando um medidor de pH de bancada da marca PHOX – P1000. Finalmente a solução foi transferida para um balão e ajustado o volume final.

3.8 ESTUDO DA INTERAÇÃO DE CATECOL, BUTILPARABENO E TRICLOSAN COM OS ELETRODOS MODIFICADOS

Após a modificação dos eletrodos, todos foram submetidos à voltametria cíclica para a estabilização do material, na sequência, foi aguardado por 10 minutos até o sistema atingir a condição de potencial de circuito aberto, o qual foi utilizado para realizar todas as medidas do mesmo eletrodo. As primeiras medidas de EIS foram realizadas apenas em solução de PBS 0,1 mol L⁻¹, na sequência, foi realizada a primeira adição do analito, seguida da homogeneização da solução por agitação mecânica. Posteriormente os eletrodos foram submetidos novamente à voltametria cíclica e a medida de EIS. As etapas citadas ocorreram para todas as adições. A solução de catecol teve sua concentração variada entre 100 a 500 µmol L⁻¹, parabeno foi entre 3,5 e 14 µmol L⁻¹ e entre 5 a 20 µmol L⁻¹ para triclosan.

3.9 CARACTERIZAÇÃO

Os eletrodos modificados foram caracterizados por voltametria cíclica (CV), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman.

Os testes eletroquímicos foram realizados utilizando um potenciostato IviumStat Xre, com uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, como

eletrodo de trabalho malha de aço com área geométrica de 1 cm², um fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} como eletrodo de referência.

O estudo por EIS foram realizados aplicando como potencial *dc*, o potencial de circuito aberto, o potencial *ac* foi de 0,01 V com uma variação de frequência de 10 kHz a 10 mHz. Previamente às medidas, o eletrodo foi polarizado aplicando o potencial *dc* por 5 minutos para garantir as análises em condições estacionárias. Os dados de EIS foram ajustados usando o software Zview, sendo que para o modelo de circuito equivalente utilizado, os valores máximos de erro obtidos, durante os ajustes, foram de até 11%. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

As imagens de mapeamento EDS (Espectroscopia de energia dispersiva – *Energy Dispersive Spectroscopy*) e SEM (Microscopia eletrônica de varredura – *Scanning Electron Microscopy*) foram obtidas em um equipamento Tescan Vega3LMU.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro Bruker (400 a 4000 cm⁻¹, 32 *scans*), resolução de 4 cm⁻¹, em modo de transmissão. As amostras de FTIR foram preparadas em pastilhas de KBr a partir da maceração do eletrodo modificado juntamente com o KBr.

As análises de Raman foram realizadas utilizando um microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R, com lasers de 532 e 633 nm.

As imagens de TEM (Microscopia eletrônica de transmissão – *Transmission Electron Microscopy*) foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL JEM 1200EX-II.

Todas as análises de microscopia e espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR (CME-UFPR). A deconvolução dos espectros de Raman foi realizada pelo método das Gaussianas, empregando uma metodologia já descrita na literatura.¹³

5 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1 CONSTRUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT E PEDOT - AUNPS

5.1.1 Estudo de diferentes densidades de carga de deposição de PEDOT

Inicialmente, para uma melhor compreensão do comportamento do filme de PEDOT depositado sobre a malha de aço e para a escolha das melhores condições de trabalho, foi realizado um estudo de diferentes quantidades do polímero depositado. A escolha do método de eletropolimerização do monômero EDOT foi realizada com base em trabalhos que descrevem a formação do polímero em meio aquoso, que também mostram que o método potenciostático é eficiente e apresenta resultados reprodutíveis⁶. Desse modo, a cronoamperometria foi utilizada como método padrão de síntese, e a quantidade de material depositado na superfície do eletrodo foi definida pelo controle da densidade da carga de deposição, sendo utilizado 50, 100, 200, 300 e 400 mC cm⁻². É estabelecido na literatura, que a espessura do filme de polímeros condutores é proporcional à carga de eletropolimerização (aproximadamente 2 μm C⁻¹ cm²).¹⁰³ Contudo, a precisão destes cálculos depende de diversas aproximações, portanto, neste trabalho, não serão utilizados valores definidos de espessura do filme.

Na sequência, após a modificação, os eletrodos foram caracterizados por CV e EIS. Desse modo, para a caracterização eletroquímica, a solução tampão fosfato salino (PBS) com pH de 7,4 foi utilizada como eletrólito. Tal valor de pH foi adotado pois atende as condições necessárias do polímero. Pois em baixos valores de pH, o PEDOT, favoravelmente permanece em sua forma oxidada, ou seja, facilita a obtenção da forma mais condutora do polímero, no entanto, nestes valores, logo após o processo de redução do polímero, em torno de -0,4 V ocorre o processo de formação de hidrogênio, podendo então interferir durante a redução do polímero, impossibilitando de ver claramente a resposta voltamétrica.¹⁰⁴ Consequentemente, para o presente estudo, valores de pH baixos não são interessantes, visto que é importante ver claramente ambos os processos redox.

Também é descrito em literatura que a quantidade de OH^- no eletrólito promove uma diminuição no potencial de sobreoxidação do PEDOT, dando origem à formação de grupos sulfonas ($-\text{SO}_2$), carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e ácido carboxílico (COOH) na cadeia polimérica. Tais fatores sugerem quebras nas ligações da cadeia polimérica, e por este motivo estão relacionados com o aumento na resistividade do material¹⁰⁴. Além disso, o tampão PBS possibilita também a aplicação do sistema para estudo em meios biológicos.^{105,106}

Para uma melhor compreensão do sistema, diferentes cargas de deposição foram realizadas (50, 100, 200, 300 e 400 mC cm^{-2}). Na FIGURA 5 são mostrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos modificados com diferentes cargas de deposição. Todos os voltamogramas apresentaram um comportamento redox característico do PEDOT. Constituída de uma contribuição capacitiva e os processos redox de forma discreta, o que está em concordância com trabalhos reportados na literatura^{51,107}. Pode ser observado um incremento de corrente na varredura anódica, no potencial próximo de -0,2 V, referente a oxidação do polímero, e uma onda voltamétrica na varredura inversa, próximo ao potencial de -0,3 V, referente a redução do polímero.

Durante os processos de oxidação e redução do PEDOT há a contribuição de vários processos que dão origem ao comportamento voltamétrico observado. Um estudo realizado por Hillman e colaboradores mostrou por meio da técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (*electrochemical quartz crystal microbalance* - EQCM), que durante o processo de redução, ocorrem três eventos em sequência, sendo eles: a transferência simultânea de elétrons e íons, a difusão do solvente e por último a reconfiguração da estrutura física polimérica. Esta última ocorre devido a uma transição estrutural entre os estados neutro e oxidado do polímero, pois, como no processo de redução ocorre uma diminuição de cargas positivas no polímero, promovendo um excesso de cargas negativas, provenientes do PSS^- não contrabalanceadas. Deste modo, os cátions presentes no eletrólito, Na^+ , K^+ e H^+ , são inseridos na matriz polimérica para realizar o contrabalanceamento. Consequentemente, durante o processo de oxidação, ocorre a expulsão dos cátions e prótons, causando assim uma variação mecânica na estrutura do PEDOT.^{7,108,109}

Os processos descritos podem ser influenciados pela quantidade de material depositado sobre o eletrodo, pois consequentemente um maior número de elétrons e íons serão necessários para manter a eletroneutralidade, fazendo com que a

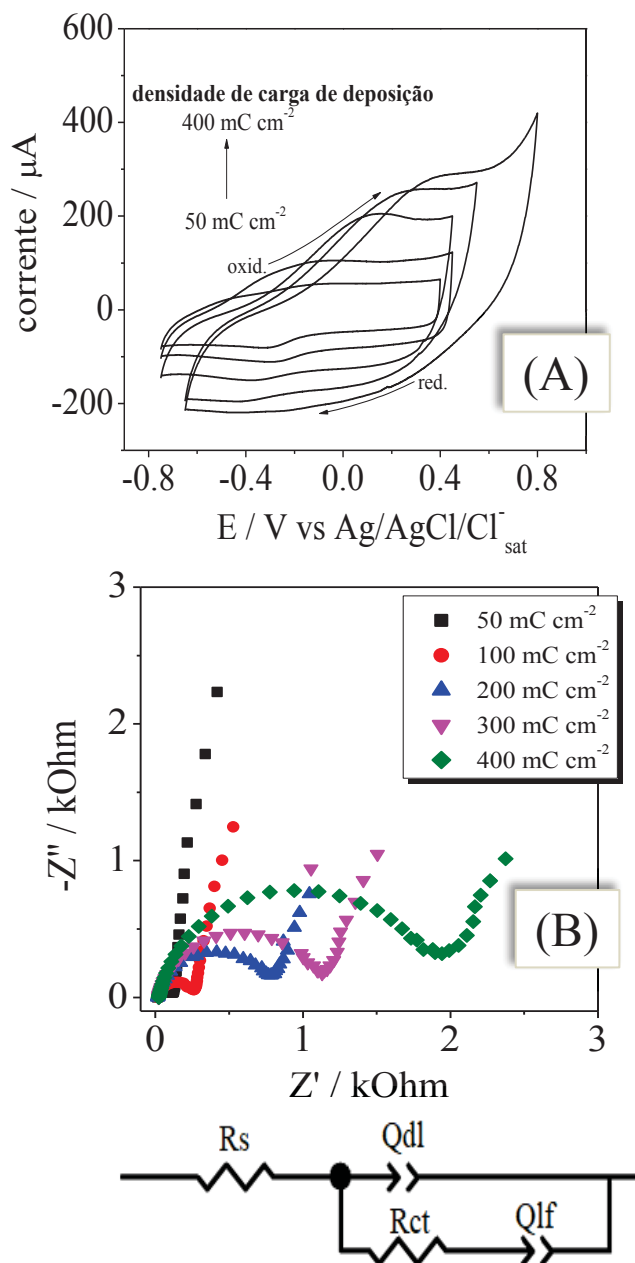
reconfiguração da estrutura física do polímero ocorra de forma distinta em comparação aos eletrodos com uma menor quantidade de material. Portanto, como pode ser visto, nos voltamogramas da FIGURA 5(A) com o aumento da densidade de carga de deposição, ocorre um aumento na corrente, que é um indicativo da formação de um maior número de sítios eletroativos, que irão contribuir para o aumento tanto da corrente capacitiva quanto faradaica.

A quantidade de material depositada também pode ser diretamente relacionada com o aumento da resistência do filme, promovendo o deslocamento do potencial dos processos redox, bem como, o alargamento das ondas voltamétricas, devido aos processos difusionais tornarem-se mais difíceis dentro do material eletroativo.^{103,110}

Medidas de EIS também foram realizadas para melhor caracterizar a resposta dos eletrodos modificados em função da carga de PEDOT depositada. A técnica possui diversas vantagens, pois consiste na aplicação de um potencial na forma senoidal, sendo que a amplitude aplicada é significativamente baixa para que ocorra apenas uma pequena perturbação no sistema, e durante a aplicação deste potencial, é realizada uma varredura de frequência. Deste modo, a técnica permite estudar o comportamento geral de um sistema, quando um número grande de processos interrelacionados ocorrem em velocidades diferentes. Por conta disso é possível obter informações desde os processos rápidos, como formação de dupla camada elétrica e transferência de carga, até os mais lentos, relacionados a intercalação de carga ou processos difusionais.^{111,112}

Nos diagramas de Nyquist da FIGURA 5(B) pode ser observado a resposta característica de filmes finos de polímeros condutores, na qual, inclui um semicírculo, que vai de altas a médias frequências e uma reta em baixas frequências.¹¹³ Os resultados foram modelados de acordo com o circuito equivalente mostrado na FIGURA 5. Sendo que para a realização desta etapa, é necessária uma cuidadosa análise dos resultados, para que o modelo proposto se ajuste aos dados e, represente os fenômenos físicos que ocorrem na interface.

FIGURA 5. RESPOSTAS ELETROQUÍMICAS DA DEPOSIÇÃO DE DIFERENTES CARGAS DE PEDOT:PSS EM ELETRODOS DE MALHA DE AÇO (50, 100, 200, 300 E 400 mC cm^{-2}), EM PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4, COMO ELETROLITO. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS, EM VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s^{-1} E (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.



FONTE: O autor (2019)

Diretamente a partir do diagrama de Nyquist, é possível perceber que o aumento na espessura do filme proporciona alterações, na região de baixas frequências pode-se ver o início da formação de um segundo semicírculo indicando que os processos de intercalação de carga estão sendo dificultados pelo aumento na resistência interna do filme. Neste caso o ajuste poderia ser realizado utilizando outro

circuito equivalente,¹¹⁴ fornecendo informações de um terceiro resistor. Inclusive tal tentativa foi realizada, porém, devido ao pequeno número de pontos, os valores de erro deste componente foram altos e, portanto, não confiáveis. Além disso, neste ajuste, as informações obtidas a partir dos componentes nos quais os valores de erro foram satisfatórios, mostraram resultados muito semelhantes àqueles provenientes do ajuste com o circuito equivalente simplificado, mostrado na FIGURA 5. Deste modo, optou-se por considerar apenas a região que nos fornece informações mais completas, que é apenas a reta que dá início ao segundo semicírculo.

Outras alterações observadas na FIGURA 5 (B) são relacionadas ao aumento no raio no semicírculo na região de altas a médias frequências, indicando que ocorre um aumento na resistência de transferência de carga, com a maior quantidade de material.¹¹⁵

O circuito equivalente pelo qual os dados experimentais deste trabalho foram ajustados é composto por uma resistência em série (R_s), que representa os contatos elétricos, a contribuição do eletrólito e também a resistência do filme depositado sobre o eletrodo. Este parâmetro é relacionado com a região inicial do semicírculo correspondente às altas frequências. O segundo componente é um elemento de fase constante (Q_{dl}), associado a dupla camada elétrica, que está relacionado com a capacidade de armazenamento de carga do material analisado. Este parâmetro é obtido a partir do ângulo de inclinação do semicírculo em relação ao eixo x no diagrama de Nyquist. A segunda resistência (R_{ct}), é associada aos processos faradaicos interfaciais provenientes das reações redox, estes processos ocorrem nas regiões de médias a baixas frequências. Por fim, um segundo elemento de fase constante (Q_{lf}) relacionado aos processos em baixas frequências que podem ser associados com a intercalação de cargas que mantém a neutralidade da matriz polimérica durante o processo de oxidação e redução, e ocorre nas regiões de baixas frequências.^{116,117}

É importante citar que a utilização de capacitâncias no circuito equivalente refere-se a eletrodos idealmente polarizáveis, que se comportam como como capacitores ideais, portanto, não se aplica ao presente trabalho. Desse modo, foi utilizado um elemento de fase constante (CPE - *constant phase element*), que é representado pela EQUAÇÃO 1, e permite obter informações sobre os processos capacitivos e também o quanto desviam da idealidade.¹⁸

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(i\omega)^n} \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Onde Q é o parâmetro relacionado com a capacitância do eletrodo ($\text{F s}^{n-1} \text{cm}^{-2}$); n é o expoente de fase constante, seu valor varia entre zero e um (sendo 0 um capacitor ideal e 1 um resistor), e é relacionado ao desvio da reta, do ângulo de 90° , representando o capacitor; i representa o componente imaginário (A) e ω é a frequência angular (radianos).¹⁸

O circuito equivalente utilizado neste trabalho foi definido a partir de trabalhos prévios que obtiveram resultados satisfatórios para eletrodos modificados com polímeros condutores.^{48,113,118}

Tendo definida a forma de ajuste dos dados de EIS, então, as medidas foram realizadas em potencial de circuito aberto, garantindo assim, uma resposta proveniente apenas da perturbação proporcionada pela corrente AC, evitando a ocorrência de reações interfaciais não espontâneas. Os valores dos componentes do circuito equivalente para os eletrodos modificados com diferentes densidades de cargas são mostrados na TABELA 1.

TABELA 1. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE PEDOT.

	densidade de carga mC cm^{-2}				
	50	100	200	300	400
$R_s / \text{k}\Omega$	0,014	0,015	0,016	0,022	0,024
$Q_{dl} / 10^{-5} \text{ F s}^{n-1}$	14,21	7,42	8,84	7,32	9,35
n_{dl}	0,80	0,80	0,85	0,88	0,88
$R_{ct} / \text{k}\Omega$	0,12	0,26	1,79	1,12	1,53
$Q_{lf} / 10^{-3} \text{ F s}^{n-1}$	2,44	4,12	5,96	7,28	9,42
n_{lf}	0,97	0,96	0,95	0,99	0,93

FONTE: O autor (2019)

Conforme já citado anteriormente, os valores de R_s , são referentes aos contatos elétricos, eletrodos (incluindo o material depositado na superfície do eletrodo) e ao eletrólito. Como foram mantidos os mesmos contatos elétricos e a mesma distância entre os eletrodos para todos os experimentos, a variação neste valor pode ser atribuída à resistência de transferência de elétrons do eletrodo de trabalho para o material depositado. Com o aumento da espessura do filme, nem todo material estará em contato direto com o eletrodo de trabalho, portanto elétrons precisam ser

transferidos desde a superfície do eletrodo de trabalho até atingir a totalidade da espessura do filme, conseqüentemente, este processo será dificultado pela maior quantidade de material depositado, promovendo um aumento nesta resistência.

Os valores de Q_{dl} sofrem uma variação significativa da carga de 50 mC cm^{-2} para a carga de 100 mC cm^{-2} , mostrando uma diminuição na capacitância de armazenamento de carga da dupla camada elétrica. Possivelmente, a maior quantidade de material depositado forma um filme mais compacto, de modo que alguns sítios ativos estão sendo ocultados. Tal comportamento é confirmado pelo incremento nos valores de n_{dl} , que de acordo com a literatura, podem ser correlacionados com a homogeneidade do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo.¹⁹ Desse modo pode-se dizer que o aumento da espessura do filme promove a formação de uma estrutura mais homogênea. É importante notar que nas cargas superiores a 100 mC cm^{-2} não ocorre variação nos valores de Q_{dl} ou n_{dl} , indicando que a partir desta quantidade de material depositado não há alterações na área superficial exposta nem na homogeneidade do filme formado.

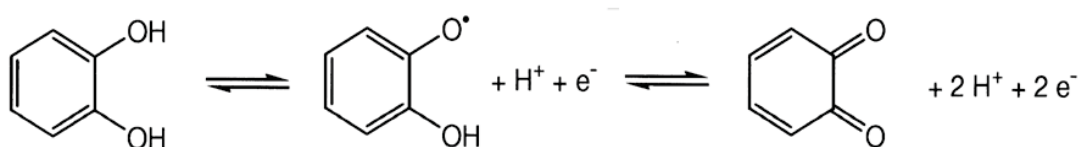
Com o aumento da espessura do filme ocorre também um aumento nos valores de R_{ct} , indicando que os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito tornam-se mais difíceis, conforme observado pelo aumento do raio do semicírculo. Tal afirmação pode estar relacionada à diminuição da condutividade intrínseca do filme, somado também a alterações na área da interface eletrodo/eletrólito, que tem seu número de sítios ativos reduzidos.

A capacitância de baixas frequências (Q_{lf}) sofre um aumento com a quantidade de PEDOT eletrodepositado, confirmado também pela diminuição do comprimento da reta em baixas frequências no diagrama de Nyquist, pois um filme mais espesso origina um maior número de sítios, que precisam ter suas cargas contrabalanceadas, que no caso do PEDOT, é realizado pelos grupos sulfônicos presentes no PSSNa por meio de um mecanismo conhecido como auto dopagem.^{119,120} Os valores de n_{lf} indicam que apesar de estar aumentando a quantidade de carga intercalada na matriz polimérica, esse processo permanece com a homogeneidade parecida independentemente da quantidade de material.

5.1.2 Estudo das propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos modificados com PEDOT

Para avaliar as propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos modificados com PEDOT, o catecol foi utilizado como sonda eletroquímica, uma vez que seu processo redox já é descrito em literatura.^{121,122} Conforme demonstrado na FIGURA 6, a primeira oxidação do catecol leva à formação do radical semiquinona. Na sequência, a oxidação total leva à formação de o-benzoquinona. A energia necessária para que ocorram as duas transferências eletrônicas citadas é de 0,1 e 0,53 V vs eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), em pH 7, ou, convertendo para eletrodo de Ag/AgCl/Cl⁻_{sat}, o potencial fica em torno de 0,34 e 0,77 V respectivamente.¹²²

FIGURA 6. ETAPAS DE REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO CATECOL PARA SEMIQUINONA E O-BENZOQUINONA



FONTE: Adaptado de Schweigert (2001)¹²²

Um estudo realizado por Nazari e colaboradores, mostrou uma avaliação da influência do pH para as reações de oxidação do catecol e hidroquinona em nanofibras cerâmicas de ZnO-Al₂O₃. A detecção foi realizada utilizando a técnica de DPV – *Differential Pulse Voltammetry*, e o pH foi variado entre 2 e 9, sendo que, de acordo com o mecanismo proposto, o meio ácido favorece a formação dos produtos, pois prótons são necessários para que ocorra a reação de oxidação do catecol, bem como, o meio alcalino desfavorece a formação dos produtos.¹²³ Em outro trabalho, He e coautores realizaram um estudo da influência do valor pH do eletrólito, nas reações de oxidação e redução do catecol, utilizando eletrodos modificados com PEDOT e nanopartículas de ouro. Neste trabalho, foi demonstrado que a melhor resposta voltamétrica ocorre em soluções com valores de pH ao redor de 7, pois neste meio foi possível detectar ambos os analitos em menores potenciais, em comparação aos maiores valores de pH. Além disso, nestas condições foi possível obter a maior corrente de pico.¹²⁴ Portanto, devido às condições utilizadas neste trabalho, espera-se um comportamento semelhante ao obtido na literatura para a detecção do catecol.

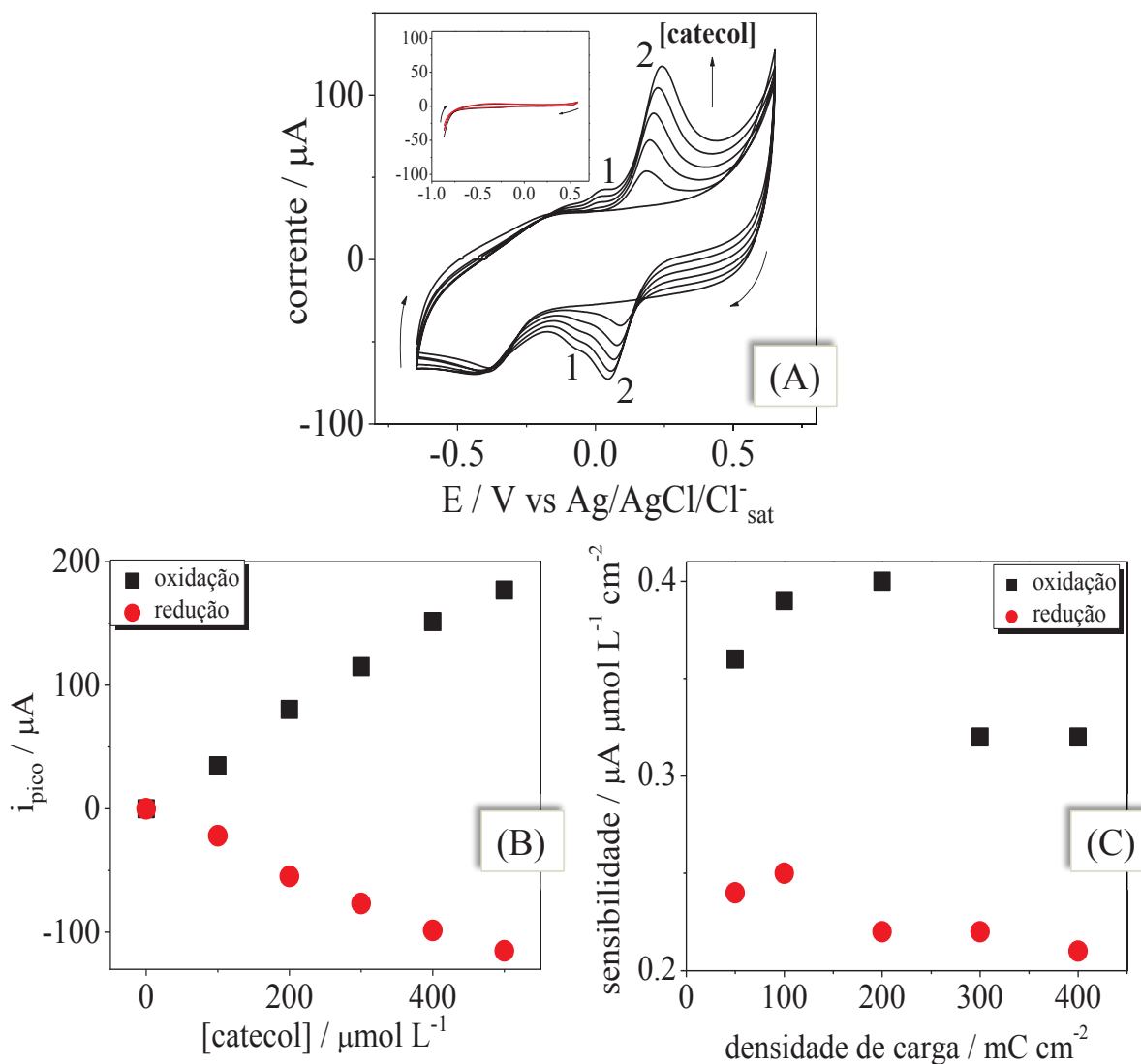
Os testes de eletrocatalise foram realizados nos eletrodos modificados com as cinco diferentes densidades de carga. Para cada eletrodo, foram adicionadas alíquotas de solução de catecol, até que a concentração final fosse $500 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo que para cada adição foram realizados dois ciclos de voltametria. A variação de concentração aplicada para realizar os testes de eletrocatalise foi definida de acordo com trabalhos reportados em literatura que utilizam concentrações semelhantes,^{123,124} juntamente com informações obtidas a partir de pesquisas referentes a toxicidade do catecol em seres vivos. Tal como, as informações publicadas no trabalho realizado por Inokuchi e colaboradores, mostrando um estudo do efeito do catecol em nerônios pós-ganglionares simpáticos lombares de porquinhos-da-índia, e mostrou que concentrações de 300 a $1200 \mu\text{mol L}^{-1}$ promovem um bloqueio das funções dos neurônios.¹²⁵

Na FIGURA 7 (A) são mostrados os voltamogramas representativos do eletrodo de malha de aço modificado com PEDOT, e com as adições sucessivas de catecol. Inserido na mesma figura os voltamogramas do eletrodo de aço não modificado, indicando que o catecol não sofre processos redox na janela de potencial mostrada.

Nota-se que na ausência do analito não ocorrem processos redox com exceção daqueles intrínsecos do polímero. Após a primeira adição de catecol, é possível ver a formação de dois processos de oxidação e redução, sendo que, na varredura anódica, o primeiro processo (1) é situado em aproximadamente 0 V, e é menos evidente do que o segundo processo (2), situado em aproximadamente 0,2 V. No sentido inverso da varredura há a formação de uma onda catódica em aproximadamente 0,1 V (2) seguida de uma segunda onda voltamétrica (1), quase sobreposta e menos evidente na região de -0,1 V.^{126,127}

Alguns artigos descrevem que o catecol é oxidado em duas etapas, de acordo com a FIGURA 6, sendo que em um potencial próximo de 0,1 V ocorre a transferência de um elétron levando a formação do radical semiquinona, e a transferência do segundo elétron, da semiquinona para quinona, ocorre em um potencial próximo de 0,53 V, em pH 7.¹²² Consequentemente, considerando que o pH do eletrólito utilizado foi de 7,4, possivelmente os dois processos redox (1) e (2) que ocorrem com a adição do catecol são semelhantes aos descritos em literatura.

FIGURA 7. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REPRESENTATIVOS DE ELETRODOS DE MALHA DE AÇO MODIFICADOS COM PEDOT, EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E 15 mV s⁻¹, COM 5 SUCESSIVAS ADIÇÕES DE 100 μmol L⁻¹ DE CATECOL. INSERIDO NA FIGURA, VOLTAMOGRAMA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO NAS MESMAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS, COM ADIÇÃO DE 500 μmol L⁻¹ DE CATECOL (B) CURVAS ANALÍTICAS REPRESENTATIVAS OBTIDAS A PARTIR DA CORRENTE DO PICO DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO CATECOL EM ELETRODO MODIFICADO COM 50 mC cm² DE PEDOT E (C) VALORES DE SENSIBILIDADE PARA OS PROCESSOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DO CATECOL EM FUNÇÃO DA DENSIDADE DE CARGA.



FONTE: O autor (2019)

Com o aumento na concentração de catecol, simultaneamente ocorre um incremento na corrente de pico, tanto para a oxidação quanto para a redução das espécies na superfície do PEDOT. Na FIGURA 7 (B) é possível observar que o incremento tanto da corrente de oxidação quanto redução ocorrem de forma linear com o aumento da concentração de catecol, este comportamento foi observado para os outros eletrodos com diferentes espessuras de PEDOT. A partir destes resultados foram traçadas as curvas analíticas extraídos os coeficientes angulares, que foram

normalizados pela área geométrica do eletrodo de trabalho obtendo-se então os valores de sensibilidade para cada eletrodo modificado, mostrado na FIGURA 7 (C).

Os resultados mostram um aumento na sensibilidade da carga de 50 mC cm⁻² para a carga de 100 mC cm⁻², no entanto, para as densidades de carga maiores de 200 mC cm⁻², ocorre uma diminuição nos valores, possivelmente devido a formação de um filme mais compacto com um menor número de sítios ativos expostos.

Considerando os estudos realizados com as diferentes espessuras do polímero e, a melhor adequação ao ajuste com o circuito equivalente proposto, foi optado por realizar os demais estudos utilizando apenas a densidade de 50 mC cm⁻². Apesar desta ser a carga cujo valor de sensibilidade foi menor, é importante salientar que foi o eletrodo que apresentou menor valor de R_{ct} , obtido a partir dos ajustes de EIS, e no caso do desenvolvimento de dispositivos de detecção este é um fator muito importante pois, apresentará maior facilidade na detecção por processos eletrocatalíticos e também maior sensibilidade à processos adsorptivos, além disso, com maiores cargas de deposição, os processos redox do próprio polímero são dificultados, conforme mostrado nos voltamogramas da FIGURA 5.

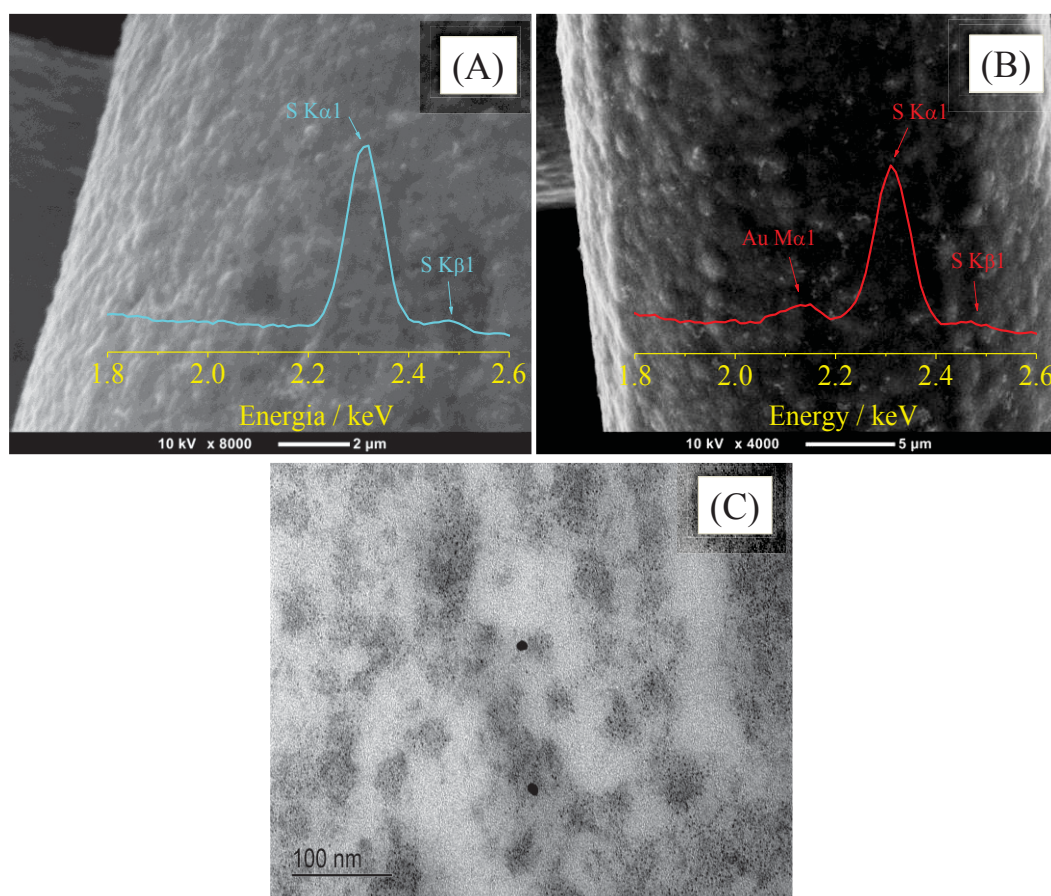
5.1.3 Síntese das AuNPs sobre o eletrodos modificado com PEDOT

Baseando-se nos estudos já realizados e tendo definido as melhores condições para deposição do PEDOT, foi então realizada a incorporação das AuNPs. A deposição foi realizada por cronoamperometria e da mesma forma que para o polímero, a quantidade de material na superfície do eletrodo foi controlada pela densidade da carga de deposição. Conforme foi citado anteriormente, além da melhora nas propriedades eletroquímicas e eletrocatalíticas do polímero condutor, as nanopartículas de ouro também possuem atividade catalítica para diversas moléculas.^{128,129} Portanto, a modificação de eletrodos com PEDOT – AuNPs, foi realizada com a finalidade de aproveitar as propriedades já conhecidas e também investigar se há novas alterações promovidas ao sistema. Assim, os eletrodos modificados foram estudados e caracterizados por CV, EIS, SEM, TEM, EDS e Raman.

De acordo com a FIGURA 8 (A) e (B), é possível verificar que a formação do filme de PEDOT ocorre de forma homogênea sobre o eletrodo de trabalho apresentando uma morfologia globular, que é característica de polímeros condutores

eletrodepositados.^{16,108,130} Pelas imagens de SEM, devido à baixa resolução do microscópio, não foi possível visualizar com clareza as AuNPs, por isso foram realizadas as medidas de EDS e TEM. No espectro inserido na FIGURA 8 (B) é possível observar a formação de uma banda em 2,1 keV, correspondente à transição Au M α 1, que foi atribuída pelo próprio software do equipamento utilizado para a análise (AZ Tech Advanced), sendo que a mesma transição não ocorre para o eletrodo modificado apenas com o polímero, confirmando assim a presença das AuNPs.¹³¹

FIGURA 8. IMAGENS REPRESENTATIVAS DE SEM OBTIDAS COM DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E ENERGIA DE 10 keV; (A) ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻², (B) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻², E RESPECTIVOS ESPECTROS DE EDS PARA CADA ELETRODO MODIFICADO; (C) IMAGENS REPRESENTATIVAS DE TEM OBTIDAS A PARTIR DO MATERIAL EXTRAÍDO COM ETANOL DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻².



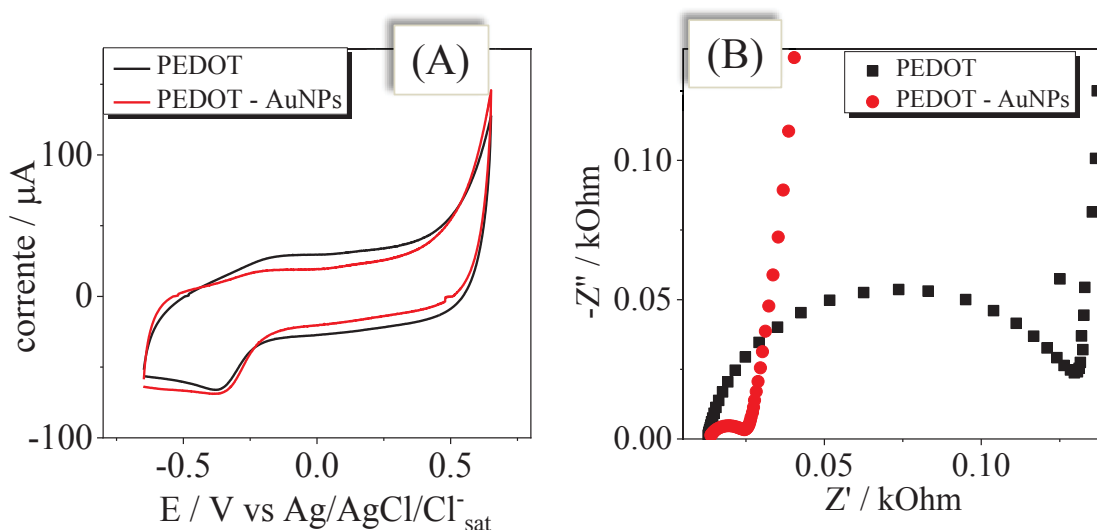
FONTE: O autor (2019)

As imagens de TEM foram obtidas a partir da remoção do material depositado sobre o eletrodo de malha de aço com etanol em banho ultrassônico, posteriormente a solução foi depositada em um *grid* de cobre recoberto com filme polimérico, por meio

da técnica de “*drop casting*”. Na FIGURA 8 (C) o filme de PEDOT pode ser visualizado pela formação de regiões mais escuras, porém sem forma definida, e sobre essas regiões citadas, pequenos pontos mais escuros que correspondem às AuNPs.

As propriedades eletroquímicas e os processos interfaciais dos eletrodos modificados com PEDOT e PEDOT – AuNPs foram caracterizadas por CV e EIS. Os resultados são mostrados na FIGURA 9.

FIGURA 9. (A) VOLTAMOGRAMAS CICLICOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} , EM PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4 E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s^{-1} , (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.



FONTE: O autor (2019)

Nos voltamogramas apresentados na FIGURA 9 (A) há pequenas alterações, sendo a mais evidente, um aumento nos valores de corrente, logo após o processo de redução sendo um indicativo de que ocorre um aumento na sensibilidade ao oxigênio adsorvido no polímero.¹³²

Por meio da técnica de EIS são evidenciadas as alterações proporcionadas pelas AuNPs, visualizado claramente pela redução no raio do semicírculo, indicando uma expressiva redução na resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Os valores dos parâmetros de EIS obtidos a partir dos dados mostrados no diagrama de Nyquist da FIGURA 9, que foram ajustados utilizando o circuito equivalente apresentado na FIGURA 5, são mostrados na TABELA 2.

TABELA 2. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻². DADOS OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.

Eletrodo modificado	R_s / kΩ	Q_{dl} / 10⁻⁵ F sⁿ⁻¹	n_{dl}	R_{ct} / kΩ	Q_{lf} / 10⁻³ F sⁿ⁻¹	n_{lf}
PEDOT	0,013	3,34	0,92	0,12	2,5	0,98
PEDOT - AuNPs	0,013	10,61	0,81	0,014	2,3	0,97

FONTE: O autor (2019)

Considerando mais uma vez que as condições experimentais utilizadas nas medidas de EIS foram as mesmas, os valores de R_s podem ser atribuídos a resistência do material depositado na superfície do eletrodo. Estes valores não sofrem grandes mudanças, possivelmente porque o polímero que é o material que está depositado prioritariamente não teve suas condições alteradas, e como o depósito de AuNPs ocorreu somente na superfície polimérica, o mesmo não teve mudanças em sua resistência, ou as alterações ocorreram de maneira que não pudessem alterar significativamente os valores de R_s.

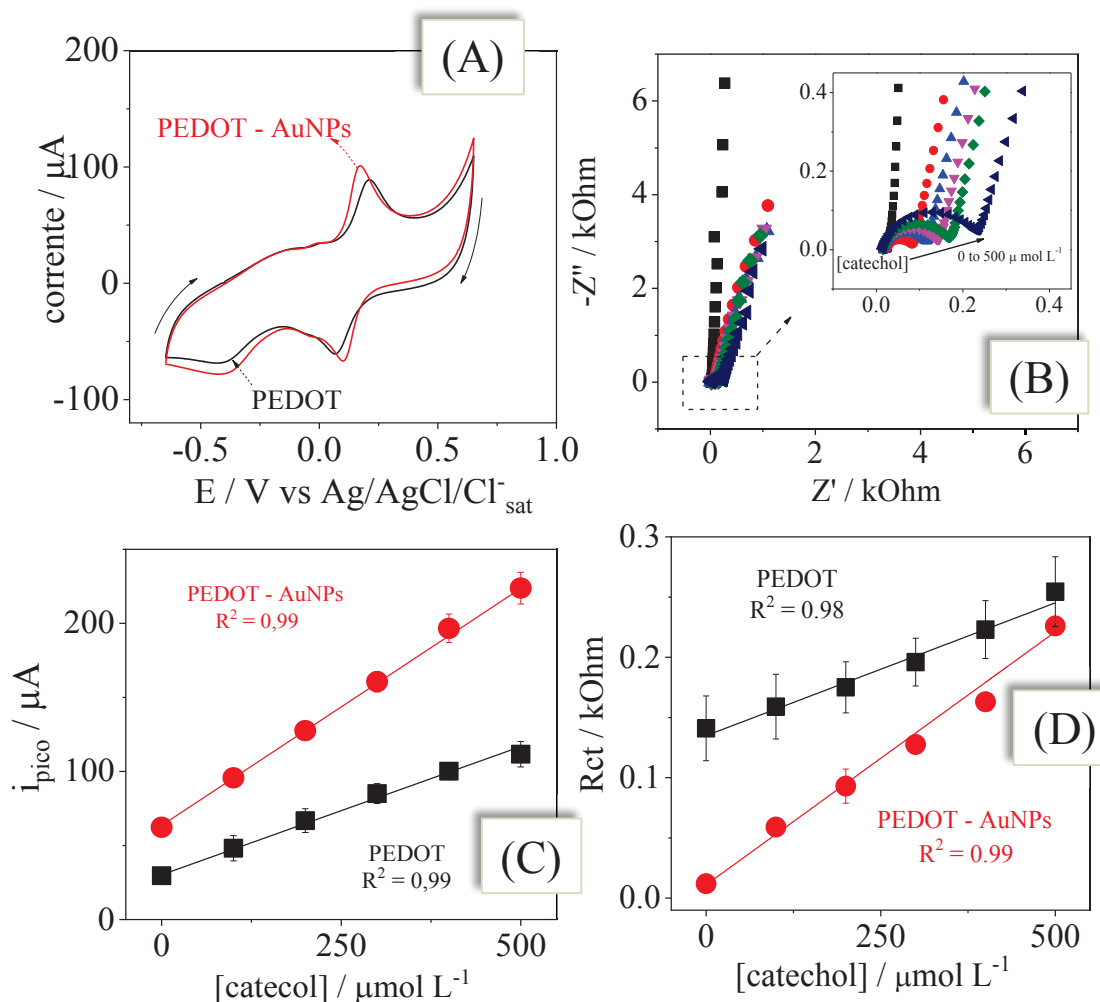
Conforme é descrito em literatura, as AuNPs promovem uma maior área eletroativa devido ao efeito nanométrico.¹³³ Este comportamento é evidenciado pelo aumento nos valores de Q_{dl} para o eletrodo modificado com PEDOT - AuNPs em comparação ao eletrodo modificado com PEDOT, os maiores valores indicam uma maior capacidade de armazenamento de carga e, os valores de n_{dl} corroboram, indicando que as AuNPs formam uma maior área superficial.

Outra importante alteração proporcionada pelas nanopartículas metálicas é nos processos de transferência de carga, confirmado pelo decréscimo no valor de R_{ct}, indicando que a interface eletrodo/eletrólito torna-se mais condutora, além da formação de uma maior área superficial, proporcionada pelas AuNPs, facilitando assim a cinética destes processos.¹³⁴

Em contrapartida, não há significativas alterações na região de baixas frequências, Q_{lf} e n_{lf}, indicando que os processos de intercalação de carga no filme polimérico não são alterados com a presença de AuNPs, pois neste caso como a espessura do filme foi a mesma para as duas situações, matem-se o número de contra-íons necessários para contrabalancear as cargas adquiridas pelo polímero.

Visto as alterações interfaciais promovidas pelas AuNPs, estes eletrodos foram submetidos aos testes de eletrocatalise utilizando catecol, os resultados são mostrados na FIGURA 10.

FIGURA 10. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT E PEDOT – AuNPs, COM ADIÇÃO DE DE 300 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE CATECOL. (B) DIAGRAMA DE NYQUIST REPRESENTATIVO OBTIDO A PARTIR DE ELETRODO MODIFICADO COM PEDOT – AuNPs COM COSECUTIVAS ADIÇÕES DE CATECOL(C) E (D) CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS A PARTIR DA CORRENTE DE PICO E Rct. EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4. S/N = 3



FONTE: O autor (2019)

Nos voltamogramas cíclicos mostrados na FIGURA 10 (A), pode ser observado que na presença de AuNPs, tanto o processo de oxidação quanto o processo de redução do catecol iniciam-se em potenciais menos energéticos, tal fato pode ser associado à diminuição da resistência de transferência de carga promovido pelo efeito sinérgico entre o filme de PEDOT e as AuNPs, facilitando dessa forma os processos de transferência de carga para a oxidação e redução do catecol. Também pode ser observado um incremento na corrente de pico da oxidação e redução quando há AuNPs no eletrodo modificado. Esse ponto, pode levar a entender que as

nanopartículas metálicas estão proporcionando um aumento na sensibilidade dos eletrodos modificados ao catecol. E para confirmar a hipótese, foram obtidas as curvas analíticas, FIGURA 10 (C).

As medidas de EIS realizadas em diferentes concentrações de catecol apresentaram um aumento no diâmetro do semicírculo, FIGURA 10 (B), que é relacionado com os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito. Para uma visualização mais detalhada dos resultados, os dados de EIS foram ajustados de acordo com o circuito equivalente mostrado na FIGURA 5 e os valores obtidos são mostrados na TABELA 3.

TABELA 3. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM DIFERENTES QUANTIDADES DE PEDOT.

	Concentração de catecol $\mu\text{mol L}^{-1}$					
	0	100	200	300	400	500
$R_s / \text{k}\Omega$	0,013	0,017	0,018	0,014	0,016	0,015
$Q_{dl} / 10^{-5} \text{ F s}^{n-1}$	3,51	3,43	3,52	3,58	3,65	3,61
n_{dl}	0,92	0,91	0,90	0,90	0,90	0,89
$R_{ct} / \text{k}\Omega$	0,12	0,14	0,16	0,18	0,21	0,23
$Q_{lf} / 10^{-3} \text{ F s}^{n-1}$	2,53	3,21	3,41	3,54	3,66	3,67
n_{lf}	0,98	0,93	0,92	0,92	0,91	0,91

FONTE: O autor (2019)

Os valores de Q_{dl} e n_{dl} mostrados, não sofrem significativas alterações na presença do catecol, esta observação permite inferir que a estrutura física do filme modificador e também a sua morfologia são integralmente preservados, mesmo depois de exposto a diferentes concentrações do analito. Da mesma maneira, não ocorrem alterações significativas nos valores de R_s , indicando que os processos eletrocatalíticos, não afetam a transferência de cargas entre o PEDOT e o eletrodo de trabalho. Em contrapartida, os valores de Q_{lf} e n_{lf} são sutilmente alterados pelo próprio processo redox do PEDOT, onde a distribuição de cargas intercaladas na matriz poliméricas sofrem alterações com a finalidade de manter a neutralidade no polímero, o que corrobora com as referências.^{119,120} De fato, o parâmetro mais sensível às adições de catecol foi o R_{ct} , o qual apresentou uma correlação direta com a concentração, que pode ser visualizado pelas curvas analíticas da FIGURA 10 (D). Tal afirmação pode ser relacionada com o a quantidade de moléculas adsorvidas nos sítios eletroativos do filme, de maneira semelhante acontece nos aptasensores impedimétricos.^{78,135}

O comportamento dos eletrodos modificados com o incremento da concentração de catecol, mostra a potencialidade dos mesmos para o desenvolvimento de um sensor voltamétrico e impedimétrico. Então, a partir das curvas analíticas, mostradas na FIGURA 10 (C) e FIGURA 10 (D), foram obtidos os valores de sensibilidade, mostrados na TABELA 4. É importante citar que mesmo a técnica de EIS sendo bastante sensível a qualquer alteração interfacial, as curvas analíticas obtidas mostraram desvio padrão relativamente baixo, indicando que o sistema foi reproduzível.

TABELA 4. VALORES DE SENSIBILIDADE DE RESPOSTA VOLTAMÉTRICA E IMPEDIMÉTRICA OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻².

Valores de sensibilidade		
	Voltamétrico / $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{cm}^{-2}$	Impedimétrico / $\text{k}\Omega \text{mol L}^{-1}$
PEDOT	0,30	$2,21 \cdot 10^{-4}$
PEDOT - AuNPs	0,37	$4,21 \cdot 10^{-4}$

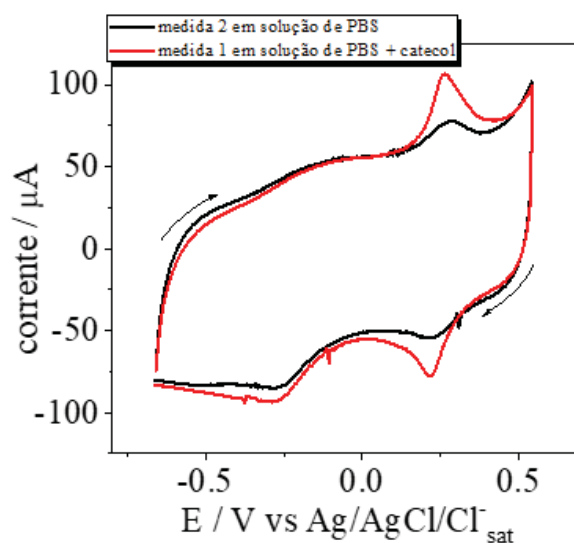
FONTE: O autor (2019)

Comparando os valores de sensibilidade, observa-se que independente da metodologia de transdução, os eletrodos com a presença de AuNPs apresentaram valores superiores, o que está em concordância com os resultados obtidos por EIS, os quais indicam que as nanopartículas metálicas promovem um maior número de sítios ativos, e por este motivo facilita o processo de eletrocatalise das moléculas de catecol.

Para confirmar que moléculas do analito permanecem adsorvidas nos eletrodos modificados, foi realizado um teste, que consiste na obtenção de um ciclo voltamétrico do eletrodo de PEDOT em uma solução de PBS 0,1 mol L⁻¹, contendo 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de catecol. Esta medida é representada pelo voltamograma em vermelho da FIGURA 11, na qual é possível verificar os processos redox característicos do analito. Logo em seguida, o mesmo eletrodo foi lavado com água, deixado secar em temperatura ambiente, armazenado por uma semana e então, foi realizada outra voltametria do mesmo eletrodo em PBS 0,1 mol L⁻¹, sem qualquer adição de catecol, representado pelo voltamograma em preto. Neste voltamograma ainda ocorrem os processos redox referentes ao catecol, porém apresentando menores valores de corrente de pico.

Como nesta última medida, o eletrólito não contém o analito pode-se assumir que tais processos são provenientes de moléculas que ficaram adsorvidas na superfície do eletrodo modificado.

FIGURA 11. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS PEDOT 50 mC cm⁻² EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s⁻¹. LINHA EM VERMELHO REPRESENTA ELETRODO COM ADIÇÃO DE CATECOL E LINHA EM PRETO REPRESENTA O MESMO ELETRODO, SEM ADIÇÃO DE CATECOL.



FONTE: O autor (2019)

Para posicionar os sensores desenvolvidos no presente trabalho na TABELA 5 são apresentadas informações sobre alguns trabalhos encontrados na literatura. É difícil fazer uma comparação direta dos valores de sensibilidade obtidos com os dados obtidos a partir da literatura, pois vários parâmetros podem alterar o resultado final, tais como a quantidade e a natureza do material eletrocatalítico, a área geométrica do eletrodo, a concentração do eletrólito, a técnica utilizada para detecção, entre outros. Entretanto, fazendo apenas uma comparação geral, o sensor eletroquímico desenvolvido neste trabalho mostrou valores bastante semelhantes e até superiores em comparação aos trabalhos citados na tabela.

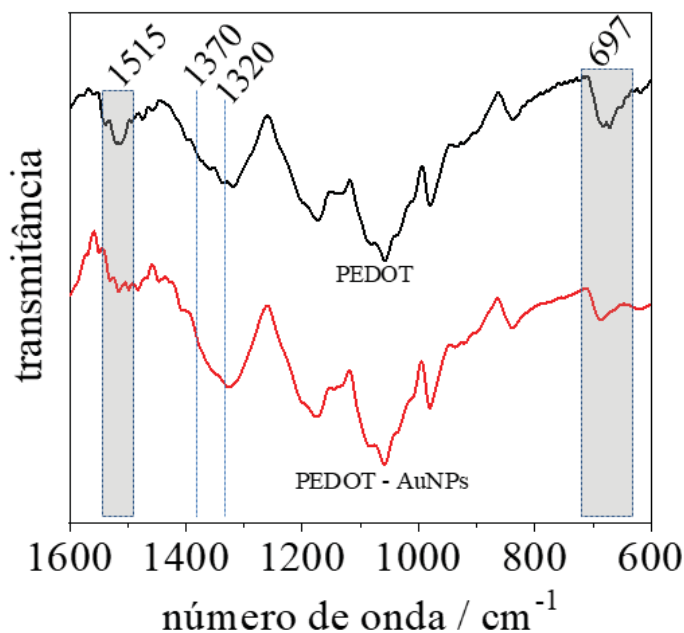
TABELA 5. VALORES DE SENSIBILIDADE E CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DE DIFERENTES ELETRODOS MODIFICADOS EM RELAÇÃO À OXIDAÇÃO DO CATECOL.

Eletrodo modificado	Condições experimentais	sensibilidade / $\mu\text{A mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	Referência
Eletrodo de carbono vítreo modificado com poli(evans blue) PEB	Detecção por DPV vs. Ag/AgCl em PBS, pH 7.	0,95	136
Filmes nanoporosos de ouro	Detecção amperométrica, 0,7 V vs. Ag/AgCl, em PBS contendo 0,15 M de NaCl e 0,1 M de H_2SO_4 , pH 7,2.	0,20	137
Filme de poli (anilina-co-p-aminofenol)	Detecção amperométrica, 0,55 V vs. SCE, em 0,5 M de Na_2SO_4 , pH 5.	0,14	138
Nanotubos de carbono modificados quimicamente com azul de metileno e horseradish peroxidase (HRP)	Detecção amperométrica, -0,5 V vs. SCE, em 0,1 M de PBS, pH 6,5.	0,05	139
PEDOT	Detecção voltamétrica, em 0,1 M de PBS, Ag/AgCl/ Cl^-_{sat} , velocidade de varredura 15 mV s^{-1} , pH 7,4.	0,30	Este trabalho
PEDOT-AuNPs	Detecção voltamétrica, em 0,1 M de PBS, Ag/AgCl/ Cl^-_{sat} , velocidade de varredura 15 mV s^{-1} , pH 7,4.	0,37	Este trabalho

FONTE: O autor (2019)

Para uma melhor compreensão das interações entre PEDOT e AuNPs os eletrodos modificados também foram caracterizados por FTIR e espectroscopia Raman. Os espectros de FTIR obtidos a partir dos eletrodos modificados são mostrados na FIGURA 12.

FIGURA 12. ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADO COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² DEPOIS DE MACERADOS EM KBr.



FONTE: O autor (2019)

Os espectros obtidos apresentam bandas características correspondentes aos modos vibracionais fundamentais do PEDOT¹⁴⁰, a região das bandas e suas respectivas atribuições são mostradas na TABELA 6.

A banda na região de baixa frequência, 697 cm⁻¹, é relativa à deformação da ligação C-S-C. Nesta região, a presença das nanopartículas metálicas proporciona uma diminuição na intensidade da banda, além de uma sobreposição das duas bandas de baixa intensidade, presentes no espectro do PEDOT. A alteração na banda presente nesta região sugere que as AuNPs podem estar interagindo com o enxofre da estrutura polimérica, inclusive alguns trabalhos em literatura mostram a possibilidade de ocorrer a interação citada.^{141,142} Outras alterações também ocorrem nas regiões de alta frequência, a banda na região de 1320 cm⁻¹ é associada ao grau de dopagem do PEDOT e o grupo de bandas na região de 1370 e 1515 cm⁻¹, são referentes ao estiramento C-C e C=C e do anel tiofeno respectivamente. É proposto em literatura que a forte ligação entre os átomos de enxofre dos anéis tiofênicos da estrutura polimérica com os átomos de ouro das nanopartículas favorece o deslocamento do estado menos condutor do PEDOT para o seu estado mais condutor.¹⁴² O que pode explicar a alteração na forma da banda da região de 1515 cm⁻¹ na qual a presença de AuNPs proporciona uma perda na intensidade e também

um estreitamento na banda, indicando uma diminuição de modos vibracionais.^{142,143} Também é descrito que a banda na região de 1515 cm^{-1} , referente ao grau de dopagem do polímero condutor, pode se tornar menos intensa ou até não aparecer, no caso de dopagem tipo n (quando o polímero está em seu estado menos oxidado), este efeito pode ocorrer devido à alta densidade eletrônica das nanopartículas metálicas, as quais podem fornecer elétrons ao polímero tornando possível esta hipótese, de modo que no espectro do PEDOT a banda está mais alargada e intensa em comparação ao espectro do PEDOT-AuNPs.¹⁴⁴

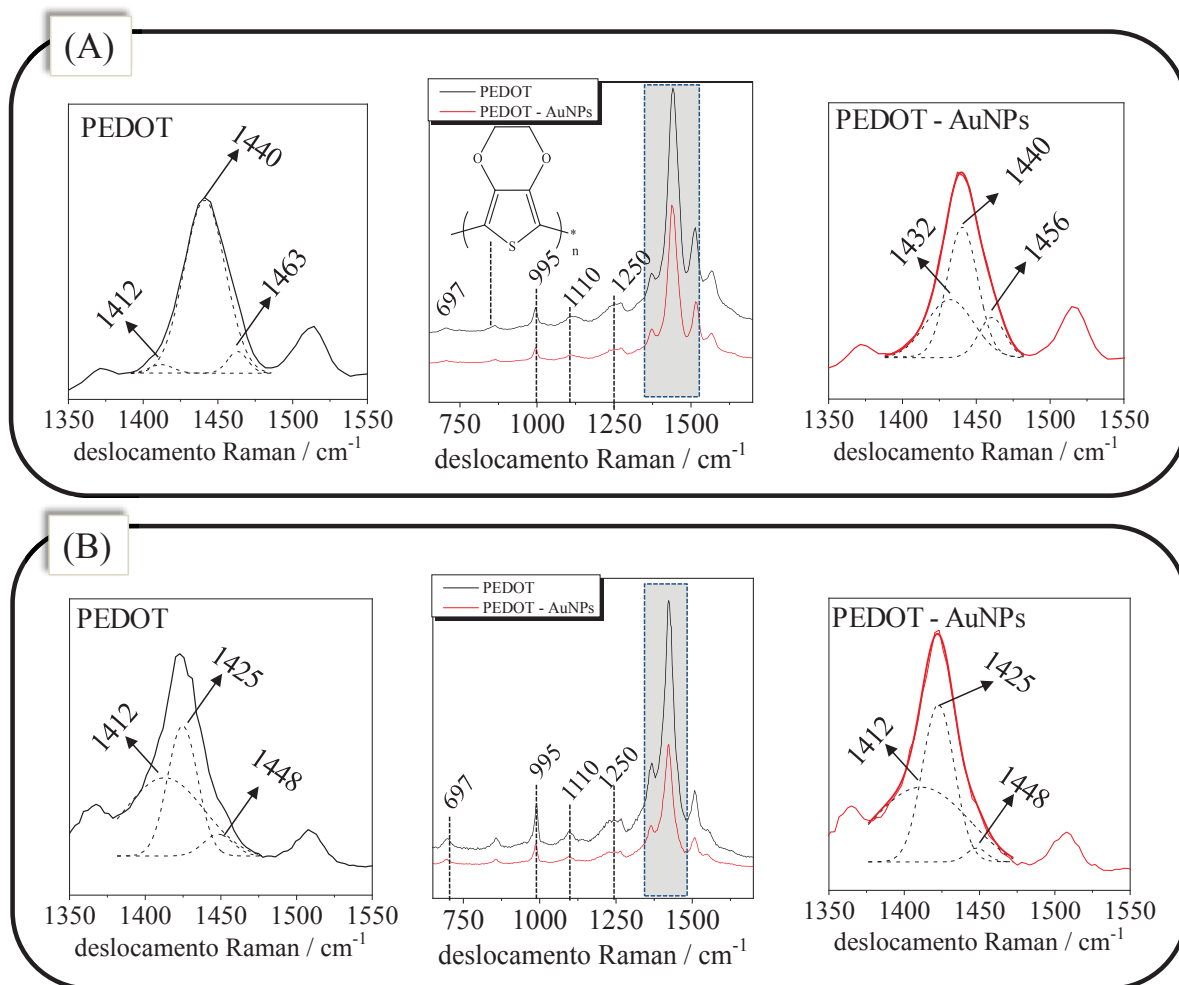
TABELA 6. VALORES DE NÚMERO DE ONDA NOS ESPECTROS DO INFRAVERMELHO E RESPECTIVOS MODOS VIBRACIONAIS. (ν = ESTIRAMENTO, δ = DEFORMAÇÃO DENTRO DO PLANO γ = DEFORMAÇÃO FORA DO PLANO e R = $\text{CH}_2\text{-CH}_2$)

Número de onda / cm^{-1}	Modo vibracional
1370	ν (C-C) do anel
1323 – 1290	Banda de dopagem induzida
1247 – 1199	Banda de dopagem induzida
1183	ν (C=C) do anel e ν C-O-C do oxietileno
1168	ν (C-C) do anel
1144 - 1128	ν C-O-C do oxietileno
1090	Banda de dopagem induzida
1093 – 1076	ν C-O-C do oxietileno
1052 – 1047	ν C-O-C do oxietileno
978 – 1026 deslocamento	Banda de dopagem induzida
943 – 930	ν (C-S) do anel
830	ν (C-S) do anel
787	γ (CH)
760	γ (CH)
727	δ (C-S)
697	δ (C-S-C) do anel

FONTE: adaptado de Kvarntröm (1999)¹⁴⁰

Com o intuito de complementar as informações obtidas por FTIR as análises de Raman também foram realizadas, os espectros são mostrados na FIGURA 13.

FIGURA 13. ESPECTROS DE RAMAN DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻². IMAGENS LATERAIS OBTIDAS A PARTIR DA DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm⁻¹ DO ESPECTRO CENTRAL. (A) $\lambda = 532$ nm E (B) $\lambda = 633$ nm.



FONTE: O autor (2019)

Os modos vibracionais observados nos espectros Raman do PEDOT foram atribuídos de acordo com os cálculos e as observações experimentais realizados para o mesmo composto.¹⁴⁵ As bandas localizadas em 697, 995 e 1110 cm⁻¹ estão relacionadas a deformações da ligação C-S-C, do anel oxietileno e da ligação C-O-C, respectivamente, enquanto a banda larga centrada em 1250 cm⁻¹ é proveniente do estiramento C-C entre anéis. As frequências centradas em 1370, 1440/1425 e 1512 cm⁻¹, relacionadas ao estiramentos C-C, C=C(-O) e C=C, apresentaram-se mais intensas devido ao efeito ressonante nas radiações empregadas (532 e 633 nm).¹⁴⁵ Na FIGURA 13(A) e FIGURA 13(B) também é possível observar que a adição de AuNPs ao polímero gera uma redução nas intensidades das bandas, sobretudo em 1440/1425 e 1512 cm⁻¹, relacionadas aos modos vibrações do anel tiofênico.¹³ Este

efeito também foi observado para a banda em 1515 cm^{-1} no FTIR (FIGURA 12), corroborando com os dados obtidos em literatura, onde o autor sugere a possível interação das AuNPs com o enxofre.²⁸ Também foi observado que o sinal centrado em 1425 cm^{-1} , na radiação em 633 nm, e 1440 cm^{-1} , na radiação em 532 nm, foi sensível a alteração da radiação do laser, indicado pelo deslocamento da banda.¹⁴⁵

De acordo com Batista e colaboradores,¹³ a frequência larga centrada em 1440 cm^{-1} não pode ser exclusivamente atribuída ao estiramento C=C(-O) do anel tiofênico do PEDOT mas possui contribuições de segmentos oxidados que podem ser gerados na matriz polimérica nos processos de dopagem e/ou submissão do filme a potenciais anódicos. Desta maneira, os espectros obtidos na FIGURA 13(A) e FIGURA 13(B), foram deconvoluídos na região entre 1350 a 1550 cm^{-1} , e são mostrados na mesma figura, para verificar o comportamento das bandas referentes a outros modos vibracionais contribuintes.

Os espectros deconvoluídos dos filmes PEDOT e PEDOT - AuNPs apresentaram 3 contribuições localizadas em 1425 , 1434 , 1456 cm^{-1} , para a radiação em 532 nm, e em 1412 , 1425 e 1448 cm^{-1} , para a radiação em 633 nm, atribuídas aos segmentos menos oxidado ou neutro, em um estado intermediário de oxidação e oxidado do anel tiofênico do PEDOT.^{13,146} Estes dois últimos segmentos são formados mediante a aplicação de um potencial anódico ou mediante ao processo de dopagem realizado por outras moléculas.¹⁴⁷

As variações nos valores das frequências observadas, ao se alterar a radiação do laser de 532 nm para 633 nm, decorrem do fato que a primeira é mais sensível à presença de segmentos oxidados na matriz do polímero. A radiação em 633 nm, por sua vez, favorece a vibração dos segmentos neutros presentes no polímero, o que justifica a pequena variação observada entre os espectros deconvoluídos apresentados na FIGURA 13 (B). Devido a este fato, para as demais análises, foram utilizados os espectros obtidos em 532 nm.

Comparando os espectros da FIGURA 13 (A), obtidos na radiação em 532 nm para o filme de PEDOT e PEDOT - AuNPs, respectivamente, observa-se que a adição de AuNPs gera uma pequena redução na banda referente ao estado intermediário de oxidação do polímero, em 1432 cm^{-1} , e um aumento da contribuição dos segmentos aromático e oxidado, em 1440 e 1456 cm^{-1} , respectivamente. Este efeito de estabilização do segmento oxidado também é observado para os filmes de Pt/PEDOT:PSS após a aplicação de um potencial anódico sob o eletrodo. Este efeito

demonstra que a utilização de AuNPs, no caso do PEDOT, provoca um efeito semelhante àquele observado para (poli-3-alquiltiofenos) P3AT's e a PDFA (polidifenilamina), onde há desproporcionamento em função do tempo, em que os segmentos de oxidação intermediária geram segmentos aromáticos e oxidados.¹³

A estabilização do segmento oxidado também pode estar associado a redução do valor de R_{ct} no filme do PEDOT contendo AuNPs, pois as cargas geradas pelo processo de oxidação tornam o polímero mais condutor e, como consequência os processos interfaciais de transferência de carga são facilitados.¹³

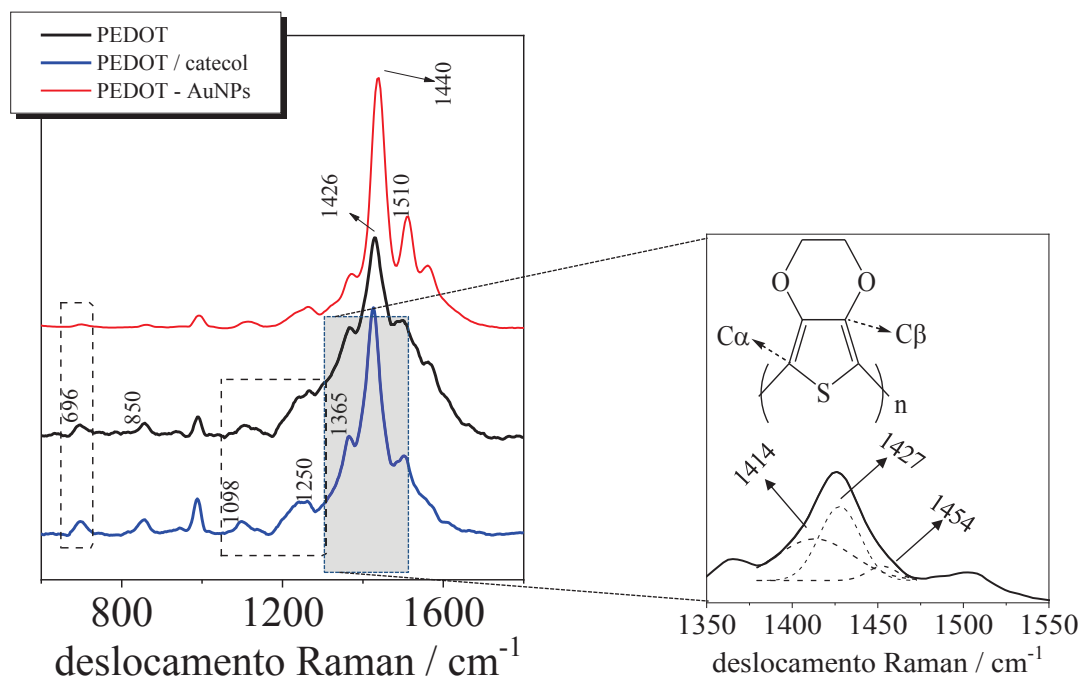
No trabalho realizado por Garreau e colaboradores,¹⁴⁵ são mostradas informações sobre o espectro UV-Vis-NIR obtidos a partir do PEDOT. Na região de 400 a 700 nm ocorre a formação de uma intensa banda referente ao estado não dopado do polímero condutor. Na região próxima de 630 nm é o ponto onde ocorre o máximo da banda do segmento não dopado do polímero condutor, fato que está em concordância com a alteração observada nos espectros deconvoluídos, obtidos no comprimento de onda de 633 nm, no qual a banda na região de 1412 cm^{-1} relativa ao estado não dopado do PEDOT, mostra um sinal mais intenso em relação aos espectros obtidos no comprimento de onda de 532 nm que por sua vez, devido ao efeito de Raman Ressonante melhora a intensidade nas bandas associadas aos segmentos parcialmente oxidado e oxidado na matriz polimérica.

Como as bandas dos segmentos dopados do polímero são melhor visualizados com o laser no comprimento de onda de 532 nm, as análises subsequentes foram realizadas utilizando apenas este comprimento de onda.

Com os resultados obtidos a partir das caracterizações descritas, foi possível evidenciar a presença de AuNPs por SEM e TEM. A técnica de EIS forneceu informações sobre alterações nos processos interfaciais promovidas pelas nanopartículas metálicas, bem como, as técnicas de Raman e FTIR sugerem uma possível interação do ouro com o enxofre, causando mudanças no estado de dopagem do PEDOT.

Tendo em vista as alterações promovidas pelas AuNPs ao PEDOT, com o objetivo de compreender de que maneira o catecol interage ou interfere nas propriedades do polímero, medidas de Raman foram realizadas nos eletrodos após as adições de catecol. Os espectros são mostrados na FIGURA 14.

FIGURA 14. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50mC cm⁻², PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² E PEDOT 50mC cm⁻² DEPOIS DE ADIÇÃO DE CATECOL. IMAGEM LATERAL OBTIDA A PARTIR DA DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm⁻¹ DO ESPECTRO CENTRAL. $\lambda = 532$ nm.



FONTE: O autor (2019)

A diferença entre os espectros do eletrodo modificado com PEDOT e PEDOT - AuNPs já foi discutida anteriormente, por este motivo aqui serão enfatizadas apenas as alterações causadas pela presença do catecol. Na banda da região de 696 cm⁻¹, que é relativa ao estiramento C-S-C, não ocorrem alterações causadas pelo catecol, mostrando que a estrutura não apresenta afinidade por esta região da estrutura polimérica. No entanto, pequenas alterações foram observadas na região de aproximadamente 1100 até 1250 cm⁻¹, esta região refere-se aos modos vibracionais do anel de oxietileno na estrutura do PEDOT.^{67,148} Tais alterações sugerem que as moléculas de catecol estão interagindo com esta região da estrutura polimérica por meio de ligações de hidrogênio, de forma como já foi descrito que este tipo de interação ocorre entre o PEDOT e polímeros naturais.¹⁴⁹ Essa interação, em princípio, favorece a reação redox interfacial, consequentemente alterando os valores de R_{ct} , o que está em acordo com as alterações observadas nos dados de EIS.

Além disso, no espectro deconvoluído do PEDOT com catecol, é possível verificar que ocorre um aumento na contribuição do segmento neutro do PEDOT (1414 cm⁻¹),

em comparação ao espectro deconvoluído do PEDOT sem a adição do analito, mostrado na FIGURA 13 (B), indicando que o catecol favorece o estado menos oxidado do polímero, corroborando o comportamento observado nas análises de EIS onde em cada adição do analito aumenta os valores de R_{ct} , permitindo então dizer que este comportamento adicionado aos processos adsorptivos resulta na variação de resistência de transferência de carga observada durante as adições de catecol.

5.1.4 Conclusões parciais

A modificação dos eletrodos de malha de aço com filme de PEDOT por meio da técnica de cronoamperometria permitiu a formação de um filme fino e aderente ao eletrodo de trabalho. A deposição de diferentes cargas de PEDOT mostrou consideráveis alterações no comportamento eletroquímico, sendo que filmes mais espessos são inviáveis para aplicações que necessitam de uma boa reversibilidade dos processos redox. A adição do catecol no meio reacional mostrou que este composto sofreu eletrocatalise promovida pelo PEDOT ao mesmo tempo que as próprias moléculas do catecol ou seus produtos de oxidação ficam adsorvidos na superfície do eletrodo modificado.

A deposição de AuNPs sobre o filme de PEDOT facilita os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo e, portanto, torna estes eletrodos mais sensíveis às adições do analito. As análises espectroscópicas sugerem uma interação das AuNPs com o átomo de enxofre da estrutura polimérica. Também é possível indicar a interação das moléculas de catecol com o anel oxetileno da estrutura do PEDOT.

5.2 ESTUDO DOS PROCESSOS INTERFACIAIS PROMOVIDOS POR BUTILPARABENO E TRICLOSAN NOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT E PEDOT - AUNPS

Considerando os resultados previamente discutidos, os quais mostram que é possível a aplicação dos eletrodos modificados para a detecção de catecol, torna-se interessante não apenas o aprimoramento destes dispositivos para a detecção de uma mesma molécula, mas sim o estudo da interação de moléculas com estruturas químicas diferentes. Portanto, optou-se pela inclusão do butilparabeno e triclosan, que

além do apelo ambiental descrito, necessitam de um aprimoramento das técnicas de detecção e quantificação, visando desenvolver métodos eficientes e de baixo custo. Assim, torna-se um desafio inovador realizar um estudo desta interação com os eletrodos modificados, por meio de técnicas eletroquímicas, microscópicas e espectroscópicas. Pretendendo também explorar melhor a capacidade da transdução impedimétrica a partir dos processos adsorptivos das moléculas de interesse.

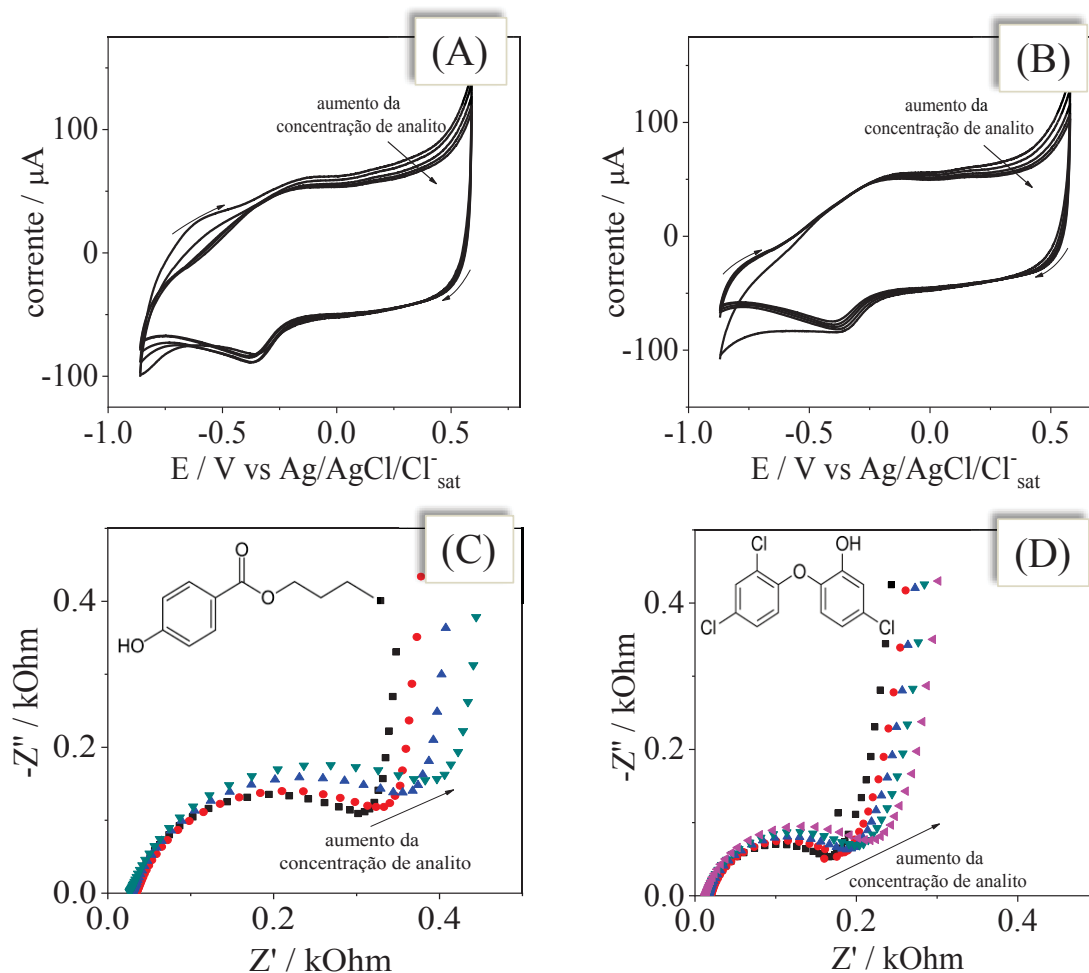
É importante salientar que a faixa de concentração dos analitos, utilizada neste estudo, foi diferente daquela utilizada para o catecol, uma vez que, a solubilidade em meio aquoso do butilparabeno e do triclosan são muito menores, portanto, não seriam encontradas maiores concentrações de tais compostos em águas residuais, por exemplo.

É descrito em literatura que concentrações em torno de $7,9 \mu\text{mol L}^{-1}$, para triclosan,¹⁵⁰ em águas superficiais, já é considerado um contaminante. Já as concentrações permitidas para o butilparabeno¹⁵¹ são maiores, sendo de aproximadamente $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Sendo assim, considerando a menor concentração permitida, que é do triclosan, optou-se então pela utilização da faixa de concentração entre $3,5$ a $14 \mu\text{mol L}^{-1}$ para butilparabeno e entre 5 a $20 \mu\text{mol L}^{-1}$ para triclosan, sendo que esta variação equivale de 1 a 4 ppm para ambos os analitos.

Nos voltamogramas mostrados nas FIGURA 15(A) e FIGURA 15(B) foram realizadas 4 consecutivas adições de butilparabeno e triclosan, respectivamente, porém apenas as ondas voltaméricas relacionadas aos processos redox do PEDOT são observadas, confirmando que o PEDOT não apresenta resposta eletrocatalítica ao analitos adicionados. Os eletrodos com a presença de AuNPs apresentaram o mesmo comportamento, por este motivo os voltamogramas não foram expostos na figura. Ainda nos CV no decorrer das adições dos analitos, ocorre uma sutil redução na corrente, mais claramente observada na região logo após o processo de redução do polímero, indicando que possivelmente os sítios ativos estão sendo ocultados por um possível processo adsorptivo das moléculas em estudo.

Os processos de adsorção das moléculas de butilparabeno e triclosan são confirmados pelo incremento dos valores de R_{ct} , indicando que com o aumento da concentração, mais moléculas adsorvem na superfície do eletrodo dificultando assim os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

FIGURA 15. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS E DIAGRAMAS DE NYQUIST REPRESENTATIVOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} , COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE (A) E (C) BUTILPARABENO, (B) E (D) TRICLOSAN. OBTIDOS EM DE PBS 0,1 MOL L^{-1} , pH 7,4 E VELOCIDADE DE VARREDURA DE 15 mV s^{-1} PARA AS VOLTAMETRIAS E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA MEDIDAS DE EIS. INSERIDOS NAS FIGURAS (C) E (D) AS RESPECTIVAS ESTRUTURAS DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN.



FONTE: O autor (2019)

Para uma melhor compreensão dos processos interfaciais promovidos pela adsorção das moléculas de butilparabeno e triclosan, os resultados de EIS foram ajustados de acordo com o circuito equivalente mostrado na FIGURA 5 e os resultados são mostrados na TABELA 7 e na TABELA 8. Os valores mostrados são representativos, uma vez que, a tendência com adições de butilparabeno são as mesmas e consequentemente a discussão também.

TABELA 7. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE TRICLOSAN. DADOS OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

PEDOT COM TRICLOSAN					
	Sem triclosan	5 µmol L ⁻¹	10 µmol L ⁻¹	15 µmol L ⁻¹	20 µmol L ⁻¹
R _s / kΩ	0,015	0,012	0,014	0,011	0,015
Q _{dl} / 10 ⁻⁵ F s ⁿ⁻¹	8,41	10,79	13,96	14,03	17,06
n _{dl}	0,88	0,83	0,80	0,74	0,77
R _{ct} / kΩ	3,87	6,22	9,06	12,95	14,04
Q _{lf} / 10 ⁻³ F s ⁿ⁻¹	1,76	1,58	1,48	1,55	1,34
n _{lf}	0,89	0,88	0,86	0,87	0,85

FONTE: O autor (2019)

TABELA 8. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPS 30 mC cm⁻² COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE TRICLOSAN. DADOS OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

PEDOT - AuNPs COM TRICLOSAN					
	Sem triclosan	5 µmol L ⁻¹	10 µmol L ⁻¹	15 µmol L ⁻¹	20 µmol L ⁻¹
R _s / kΩ	0,014	0,016	0,014	0,018	0,016
Q _{dl} / 10 ⁻⁵ F s ⁿ⁻¹	16,23	10,48	13,61	15,39	17,24
n _{dl}	0,79	0,83	0,80	0,78	0,77
R _{ct} / kΩ	0,46	1,21	1,97	2,87	4,01
Q _{lf} / 10 ⁻³ F s ⁿ⁻¹	1,86	1,85	1,80	1,74	1,72
n _{lf}	0,92	0,95	0,95	0,94	0,92

FONTE: O autor (2019)

É possível notar que tanto para o eletrodo modificado com PEDOT quanto para o eletrodo modificado com PEDOT - AuNPs, os valores de R_s não sofrem significativas alterações no decorrer das adições do analito, indicando que como o processo de adsorção ocorre na interface polímero/eletrólito, a resistência do próprio PEDOT que ocorre na interface eletrodo/polímero não sofre alterações.

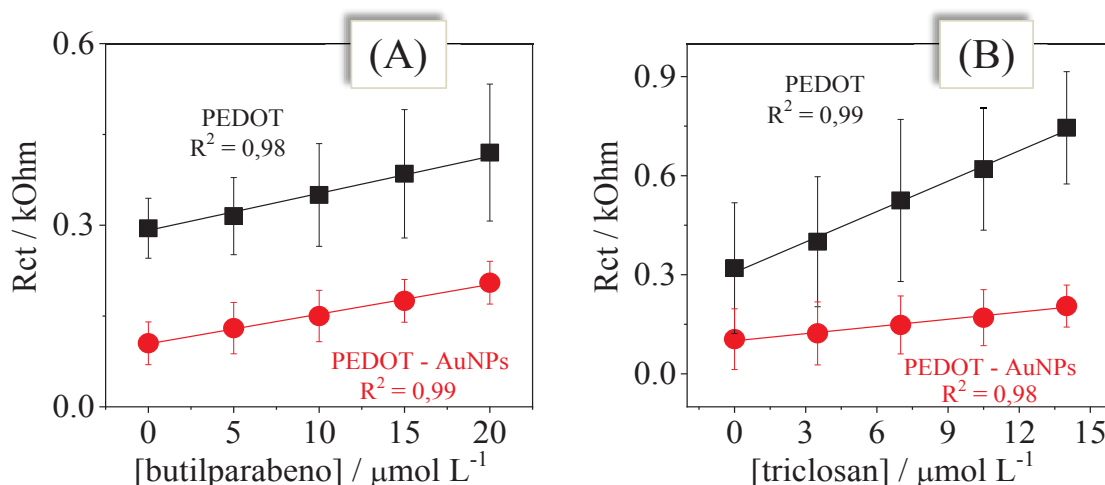
Os valores de Q_{dl} assim como n_{dl} sofrem alterações e ambos comportamento corroboram com a formação de uma superfície menos homogênea, ou seja, quando maior a concentração de analito mais distante de um capacitor ideal torna-se a superfície do eletrodo modificado.

As adições de butilparabeno e triclosan não causam mudanças nos valores de Q_{lf} e n_{lf}. Como não há resposta eletrocatalítica para estes compostos, também não há remoção ou inserção de cargas adicionalmente àquelas relacionadas ao processo redox do próprio polímero, mantendo constante os processos de intercalação de carga.

O parâmetro que apresentou maiores alterações com a adição dos analitos foi o R_{ct} , apresentando um incremento nos valores proporcionalmente ao aumento na concentração de butilparabeno e triclosan. Tal comportamento ocorre porque um maior número de moléculas adsorvidas na superfície do eletrodo modificado, torna mais difícil os processos de transferência de carga que ocorrem na interface eletrodo/eletrólito.

Na FIGURA 16 são mostradas as curvas analíticas obtidas a partir dos valores de R_{ct} em função da concentração de butilparabeno e triclosan. Em termos gerais observa-se menores valores de R_{ct} para os eletrodos modificados com PEDOT - AuNPs mostrando mais uma vez que as nanopartículas metálicas promovem uma facilitação nos processos de transferência de carga. Além disso, para ambos os eletrodos modificados houve uma resposta reprodutível de incremento nos valores de R_{ct} proporcionalmente ao aumento da concentração dos analitos, indicando assim, a possibilidade do desenvolvimento de um sensor impedimétrico para tais moléculas. Entretanto, para o desenvolvimento destes dispositivos, vários estudos ainda são necessários para que se possa oferecer um resultado final com boa reprodutibilidade e também seletividade.

FIGURA 16. CURVAS ANALÍTICAS DE VALORES DE R_{ct} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} , S/N = 3.



FONTE: O autor (2019)

Outro ponto importante possível de visualizar na FIGURA 16, é que independente do analito utilizado, os eletrodos modificados com PEDOT - AuNPs

mostraram melhores resultados com relação ao desvio padrão obtido, indicado que de alguma maneira as nanopartículas metálicas tornam o material mais estável em relação ao eletrodo modificado com PEDOT, e conseqüentemente, melhorando a reprodutibilidade nos resultados obtidos.

A partir das curvas de calibração foram obtidos os valores de coeficiente angular, os quais foram divididos pela área geométrica do eletrodo de trabalho (1 cm^2) e determinado como valores de sensibilidade, mostrados na TABELA 9. Considerando o desvio padrão, os valores foram bastante semelhantes entre si, de tal modo que a presença de AuNPs aparentemente não interferiu neste processo.

TABELA 9. VALORES DE SENSIBILIDADE OBTIDOS DA RESPOSTA IMPEDIMÉTRICA AO BUTILPARABENO E TRICLOSAN EM ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT 50 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} .

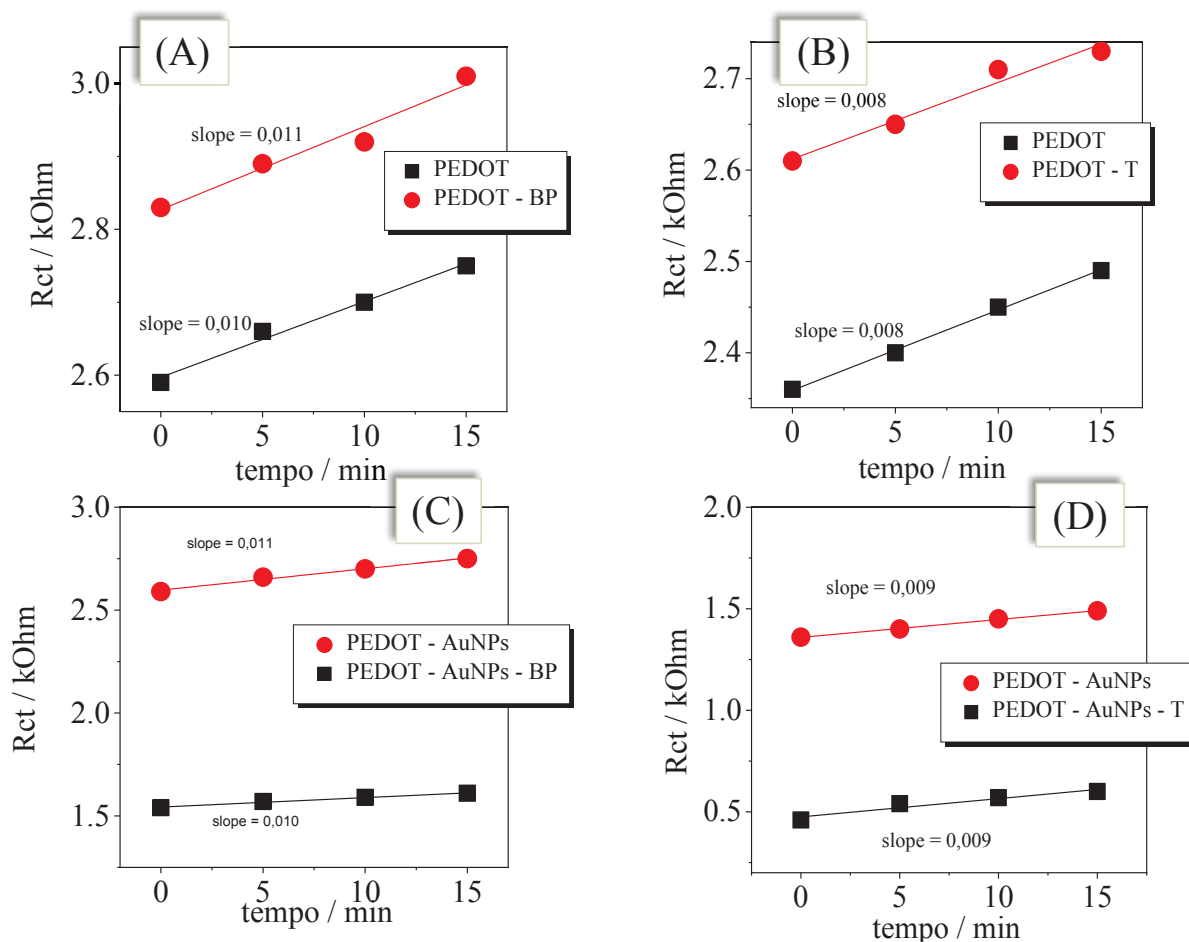
Sensibilidade / $\text{k}\Omega \mu\text{mol L}^{-1}$		
	butilparabeno	triclosan
PEDOT	0,06	0,31
PEDOT – AuNPs	0,05	0,07

FONTE: O autor (2019)

Para uma melhor compreensão dos processos interfaciais e confirmar que a alteração observada nos valores de R_{ct} provém dos processos adsorptivos e não do envelhecimento do material modificador, foram realizados os seguintes testes: oito eletrodos foram modificados, sendo quatro deles com PEDOT e outros quatro com PEDOT - AuNPs, dois de cada um destes foram submetidos às medidas sem adição do analito com intervalos de 5 minutos, nos demais foi realizada uma adição de butilparabeno e triclosan, em seguida foram realizadas as medidas de EIS também com intervalos de 5 minutos. Os resultados são mostrados na FIGURA 17.

Os dados foram ajustados de acordo com o circuito equivalente mostrado na FIGURA 5. Na discussão atual serão mostrados apenas os valores de R_{ct} em função do tempo, pois os demais parâmetros não mostraram alterações significativas, indicando que a resistência do filme, a capacidade de armazenamento de carga e também a capacitância de intercalação de carga não sofrem alterações dentro das condições aplicadas.

FIGURA 17. GRAFICOS DE VALORES DE R_{ct} OBTIDOS A PARTIR DE MEDIDAS DE EIS COM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO EM PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT 50 mC cm^{-2} SEM ANALITO E COM ADIÇÃO DE $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO $7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ DE TRICLOSAN RESPECTIVAMENTE, (C) E (D) PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} SEM ANALITO E COM ADIÇÃO DE $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO E $7 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ DE TRICLOSAN RESPECTIVAMENTE.



FONTE: O autor (2019)

Todos os eletrodos apresentaram uma variação linear de R_{ct} em função do tempo, porém, menor em comparação aos eletrodos nos quais foram realizadas as adições subsequentes dos analitos.

O incremento nos valores de R_{ct} dos eletrodos na ausência dos analitos ocorre possivelmente devido ao processo de envelhecimento ou degradação do filme. Com a adição dos analitos ocorre um aumento destes valores, indicando a adsorção das moléculas de butilparabeno e triclosan. Este incremento ocorre apenas na primeira medida, de modo que os demais pontos mantem a mesma inclinação daqueles sem a adição dos analitos, apontando que o processo de adsorção ocorre logo após a adição, e posteriormente cessa o fenômeno.

Dessa forma, pode-se afirmar que a variação de R_{ct} em função da concentração do analito pode ser uma somatória da resistência provocada pela adsorção das moléculas, juntamente com a contribuição proveniente do envelhecimento do eletrodo. Além de mostrar que o processo de adsorção do butilparabeno e triclosan cessa logo após a adição, permitindo dizer que o incremento de R_{ct} depois de cada adição é referente àquela concentração em específico.

5.2.1 Estudo da durabilidade dos eletrodos modificados

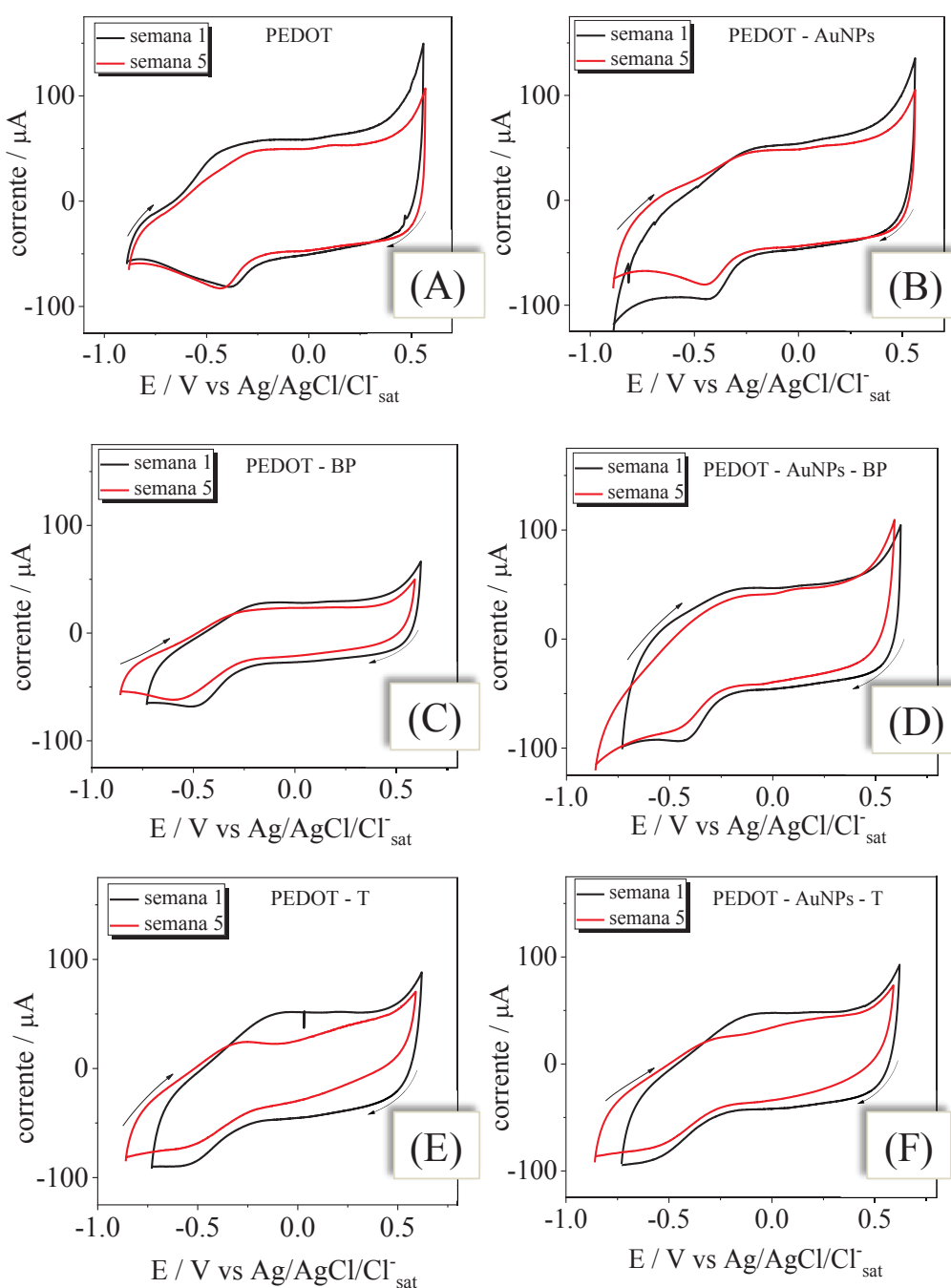
Os testes de durabilidade foram realizados por CV e EIS. Após a modificação dos eletrodos, os mesmos foram submetidos a cinco ciclos voltamétricos, logo em seguida, para a estabilização do potencial de circuito aberto, o eletrodo foi deixado imerso no eletrólito sem aplicação de corrente ou potencial por 10 minutos, na sequência, foi realizada a medida de EIS. O mesmo procedimento foi realizado uma vez por semana durante cinco semanas consecutivas. No intervalo de tempo os eletrodos foram armazenados secos.

Na FIGURA 18 são mostrados os resultados voltamétricos obtidos na primeira e na última semana dos testes. Comparando os voltamogramas da primeira semana com os da quinta semana, ocorre uma semelhança no comportamento para todos os eletrodos. Na quinta semana, é possível verificar que ocorreu uma perda da capacidade redox do polímero, indicado pela diminuição da corrente e também pelo deslocamento dos picos redox para potenciais mais energéticos. Esse comportamento é descrito em literatura como uma alteração na mobilidade dos íons na matriz polimérica, e como este processo foi dificultado, pode-se associar a uma degradação eletroquímica.¹⁵² Além disso, durante os processos redox do PEDOT ocorrem também uma variação mecânica no filme,^{7,109} que pode perder sua eficiência no decorrer dos dias, indicando que também pode haver uma degradação física, devido à diminuição da capacidade de compressão e relaxação do polímero.

Nos voltamogramas da FIGURA 18(A) e FIGURA 18(B) nos quais não foi realizada a adição de nenhum dos analitos, da mesma forma que os demais, ocorreu uma diminuição na corrente capacitiva do eletrodo, entretanto uma pequena diferença deve ser observada nas ondas voltamétricas dos processos redox, nas quais não ocorreu um grande deslocamento dos potenciais de oxidação e sobretudo de redução, em comparação aos eletrodos nos quais o butilparabeno e triclosan foram

adicionados, tal comportamento indica que sem os analitos, o comportamento eletroquímico é melhor preservado.

FIGURA 18. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REPRESENTATIVOS DE TESTES DE ESTABILIDADE E DURABILIDADE OBTIDOS NA PRIMEIRA E NA QUINTA SEMANA DE TESTES, EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 E 15 mV s⁻¹, PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT 50 mC cm⁻² E (B) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² SEM ADIÇÃO DE ANALITO (C) PEDOT 50 mC cm⁻² E (D) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² COM ADIÇÃO DE 10 μmol L⁻¹ DE BUTILPARABENO, (E) PEDOT 50 mC cm⁻² E (F) PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻² COM ADIÇÃO DE 7 μmol L⁻¹ DE TRICLOSAN.

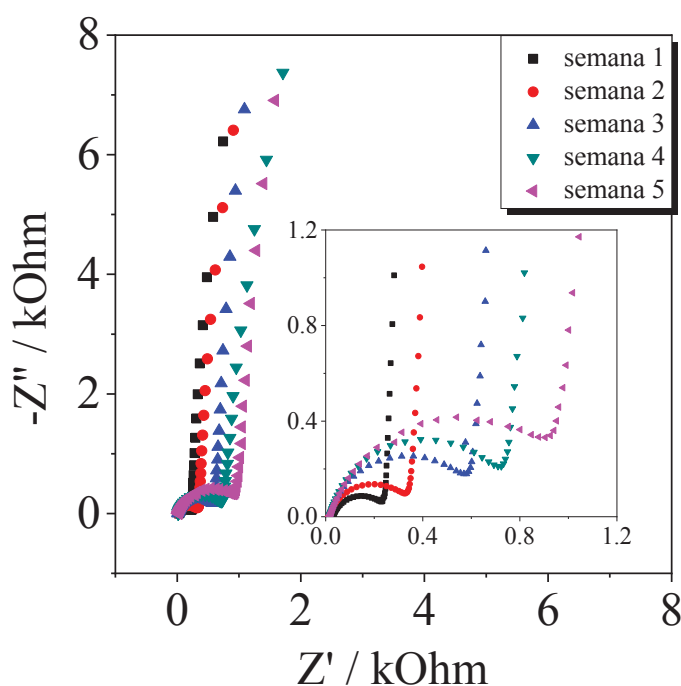


FONTE: O autor (2019)

No entanto, é importante observar que mesmo depois das cinco semanas de testes, o comportamento redox do polímero continua ocorrendo e suas propriedades eletroquímicas ainda podem ser exploradas.

Os eletrodos submetidos aos testes de estabilidade e durabilidade também foram caracterizados por EIS decorrer das cinco semanas. O diagrama de Nyquist representativo é mostrado na FIGURA 19.

FIGURA 19. DIAGRAMAS DE NYQUIST REPRESENTATIVOS PARA O ELETRODO MODIFICADO COM PEDOT 50 mC cm^{-2} E PEDOT 50 mC cm^{-2} - AuNPs 30 mC cm^{-2} , OBTIDOS EM CADA UMA DAS 5 SEMANAS DE ACOMPANHAMENTO, EM PBS 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4 E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.



FONTE: O autor (2019)

Na FIGURA 19, são ilustrados diagramas de Nyquist representativos. Para todos os eletrodos modificados, é possível obter duas alterações: uma delas é o aumento na resistência de transferência de carga do decorrer das semanas, indicado pelo aumento na extrapolação da parte real do semicírculo em baixas frequências. Alguns fatores que podem influenciar são as alterações no polímero ou na interface polímero/eletrólito. A segunda alteração observada, de forma mais sutil, mas visível, é a diminuição na capacitância de baixas frequências, indicado pelo ligeiro aumento da reta nesta região, que pode estar relacionado com o processo de intercalação de

carga na matriz polimérica. Os demais parâmetros do circuito equivalente obtidos por meio das medidas, não sofreram alterações significativas durante os testes.

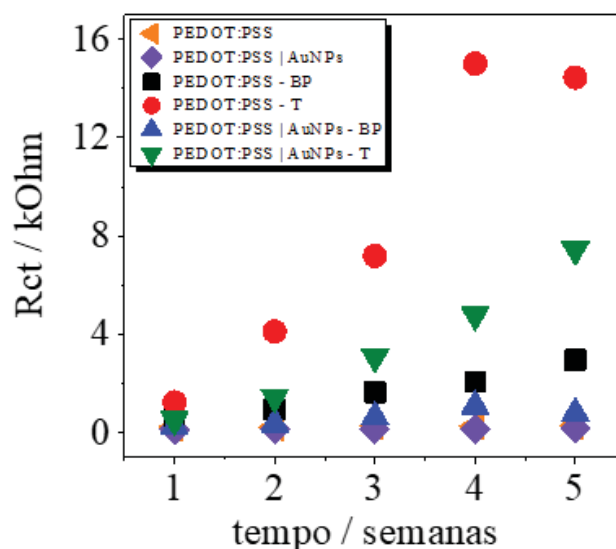
O aumento na resistência de transferência de carga no decorrer do tempo, é descrito como característico do processo de degradação do PEDOT,¹⁵³ indicando que o processo redox, que consiste da inserção e expulsão de íons na matriz polimérica está sendo dificultado, corroborando com os resultados da voltametria cíclica, no qual ocorre a diminuição da corrente junto com a perda da reversibilidade dos processos redox do polímero. Além disso, ainda ocorre a diminuição na capacitância em baixas frequências (Q_{lf}) indicando que a quantidade de íons intercalados no polímero diminui com o tempo, que pode ser o resultado da maior dificuldade de o eletrodo trocar carga com o eletrólito.

Desse modo o processo de degradação do filme está de acordo com dados reportados em literatura, que descrevem que todo o processo pode estar relacionado com uma degradação eletroquímica, mostrada pela necessidade de maior quantidade de energia para que ocorram os processos redox, e também, uma degradação na condutividade eletrônica devido à quebra de ligações das cadeias poliméricas, dando origem a espécies solúveis em água, e como consequência uma perda significativa de massa.^{115,153,154}

Como as alterações mais significativas ocorreram nos valores de R_{ct} , a comparação entre todos os eletrodos será realizada com estes valores em função do tempo, o gráfico obtido é mostrado na FIGURA 20.

Considerando a inclinação da reta, é evidente que os eletrodos sem a adição de butilparabeno ou triclosan apresentaram uma menor variação, indicando que o processo de degradação ocorreu de forma menos intensa nestes eletrodos. Já com a adição dos analitos, é possível notar que os eletrodos nos quais o butilparabeno foi adicionado, os valores de R_{ct} ocorreram de forma mais sutil, em comparação aos eletrodos nos quais o triclosan foi adicionado. Esse comportamento pode sugerir que devido a presença dos três átomos de cloro na estrutura do triclosan, o processo de adsorção desta molécula pode estar ocorrendo de forma mais efetiva em comparação ao butilparabeno, e por este motivo proporcionando alterações mais significativas nos processos de transferência de carga no decorrer do tempo. É descrito em literatura a possibilidade de ocorrer interação entre átomos de cloro e enxofre presentes em estruturas orgânicas.¹⁵⁵ No entanto não podemos afirmar categoricamente esta hipótese sem uma caracterização mais detalhada da interação.

FIGURA 20. GRAFICOS DE VALORES DE R_{ct} EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS, SEM ADIÇÃO DOS ANALITOS E COM ADIÇÃO DE $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO E $7 \mu\text{mol L}^{-1}$ DE TRICLOSAN EM CADA UMA DAS SEMANAS EM QUE A MEDIDA FOI REALIZADA. EM SOLUÇÃO DE PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4 E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.



FONTE: O autor (2019)

Outro ponto importante a ser observado são os eletrodos modificados com PEDOT - AuNPs, estes apresentaram uma menor variação na resistência de transferência de carga em comparação aos eletrodos modificados com PEDOT nos quais foi adicionado o mesmo analito, indicando que as nanopartículas metálicas possivelmente estão proporcionando uma estrutura mais estável para o material, ou uma maior disponibilidade de sítios ativos, que resulta em um material capaz de manter suas propriedades interfaciais por mais tempo.⁶⁶

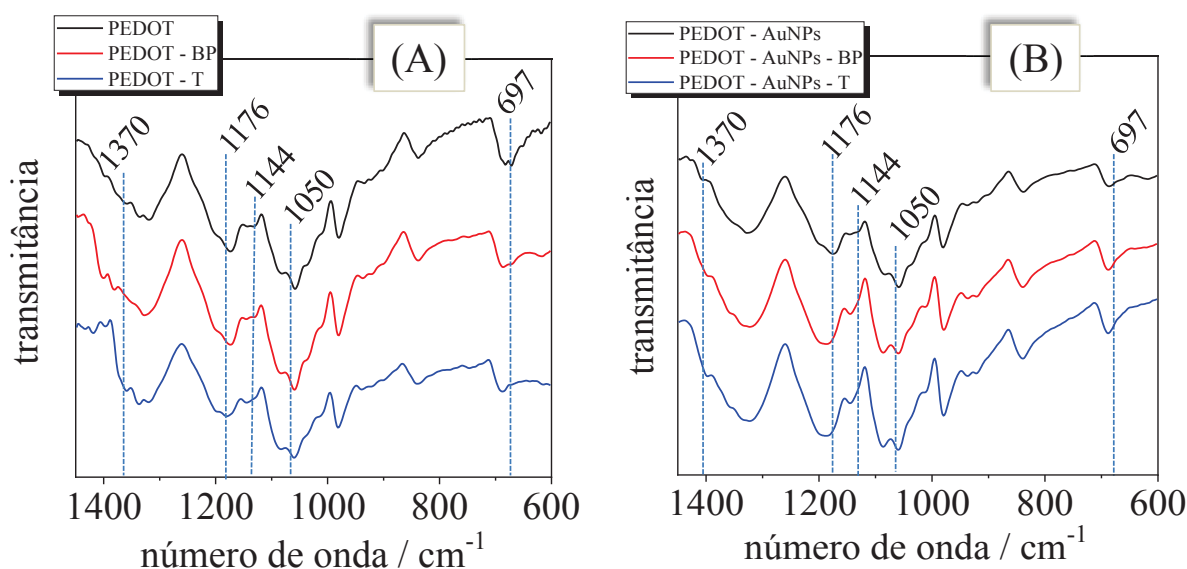
5.2.2 Caracterização espectroscópica dos eletrodos modificados

Com o objetivo de melhor compreender como ocorrem as interações entre os butilparabeno e triclosan com os eletrodos modificados, os mesmos foram submetidos a análises de FTIR, sendo assim, as amostras continham os analitos adsorvidos na superfície. Os espectros são mostrados na FIGURA 21.

Para os eletrodos modificados apenas com PEDOT podem ser observadas algumas alterações nas bandas da região de 697 cm^{-1} , referentes à deformação na ligação C-S-C.¹⁵⁶ Tanto na presença do butilparabeno quanto na presença do

triclosan, ocorre a sobreposição das duas pequenas bandas de baixa intensidade desta região, este comportamento é semelhante àquele proporcionado pelas AuNPs, conforme discutido no espectro da FIGURA 12. Sendo assim, pode-se supor que nos eletrodos modificados com PEDOT as moléculas dos analitos podem estar interagindo com enxofre da estrutura polimérica. Este comportamento não ocorre para os eletrodos modificados com PEDOT - AuNPs, neste caso a banda relativa à deformação da ligação C-S-C não sofre alterações, podendo sugerir que, como as nanopartículas metálicas já estão interagindo com átomo de enxofre, impedem assim, a interação desta parte da estrutura polimérica com as moléculas de butilparabeno e triclosan.

FIGURA 21. ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADO COM PEDOT 50 mC cm⁻² E PEDOT 50 mC cm⁻² - AuNPs 30 mC cm⁻², SEM ADIÇÃO DOS ANALITOS E DEPOIS DAS ADIÇÕES DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN.



FONTE: O autor (2019)

Para os eletrodos modificados com PEDOT, é possível notar alterações nas bandas da região de 1176 cm⁻¹, provenientes do estiramento C-O-C. No espectro onde o triclosan está presente ocorre um alargamento na banda, indicando uma possível interação das moléculas de triclosan com os oxigênios do anel de oxietileno. Já para os eletrodos com PEDOT - AuNPs este alargamento ocorre na presença de ambos os analitos. Para os eletrodos na ausência de AuNPs, é visível o deslocamento da banda na região de 1370 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação C-C do anel tiofeno.^{140,157}

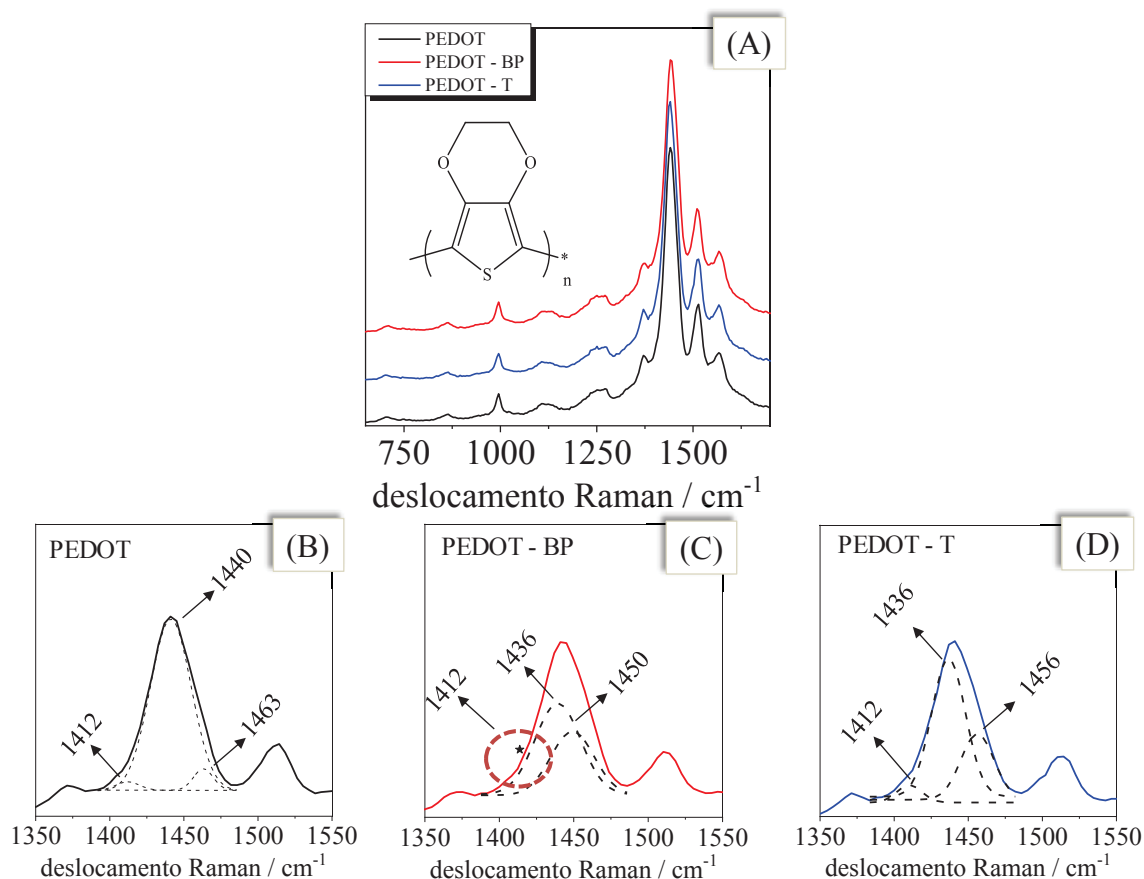
Onde no espectro do PEDOT a banda aparece como um ombro e, torna-se mais definida com a adição de ambos os analitos, entretanto, o butilparabeno desloca a banda para maiores frequências, e o triclosan desloca a banda para menores frequências. Tal comportamento permite inferir que ambas as moléculas possuem interação com o polímero condutor, porém cada uma de maneira distinta.

Nos eletrodos de PEDOT-AuNPs ocorre uma redução de intensidade banda da região de 1050 cm^{-1} em relação a banda na região de aproximadamente 1087 cm^{-1} , referente ao estiramento C-O-C da estrutura do PEDOT. Outra alteração ocorre na região de 1144 cm^{-1} , também relativa ao estiramento C-O-C, onde, na presença dos analitos, ocorre uma melhor definição e intensificação nas bandas, em comparação ao espectro do PEDOT-AuNPs. Esses comportamentos podem estar relacionados com a interação das moléculas de butilparabeno e triclosan com o oxigênio da estrutura polimérica, limitando os modos vibracionais desta região.

A partir dos resultados obtidos pela técnica de FTIR foi possível demonstrar algumas interações do butilparabeno e triclosan com os eletrodos modificados, além de indicar algumas particularidades de interação de cada molécula de analito. Desse modo, visando a possibilidade de obter um maior número de informações a respeito destas interações, análises de Raman também foram realizadas. Na FIGURA 22 são mostrados os espectros de Raman obtidos a partir dos eletrodos modificados com PEDOT, na ausência e na presença dos analitos.

Nos espectros da FIGURA 22 (A) foram observadas as mesmas bandas, atribuídas anteriormente ao PEDOT. Entretanto, foi possível observar um alargamento da banda centrada em 1440 cm^{-1} , para as amostras cujos analitos estavam presentes. As alterações citadas podem ser mais claramente visualizadas nos espectros deconvoluídos. O alargamento da banda em 1440 cm^{-1} pode ser associado a alterações na proporção de segmentos referentes ao estado de oxidação, presentes na matriz polimérica.

FIGURA 22. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN. DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO DE (B) PEDOT (C) PEDOT – BP (1) E (D) PEDOT – T. $\lambda = 532 \text{ nm}$.



FONTE: O autor (2019)

Os espectros da FIGURA 22 (C) e FIGURA 22 (D), demonstram contribuições referentes a banda centrada em 1440 cm^{-1} . Ombros em torno de 1412 cm^{-1} , para o butilparabeno, na região destacada e, na forma de uma pequena banda para o triclosan. Duas contribuições largas centradas em 1436 cm^{-1} e 1450-1456 cm^{-1} , atribuídas aos segmentos neutro, parcialmente oxidado e oxidado, respectivamente. Apesar de não ser possível observar, nas condições aplicadas no experimento, a presença dos modos vibracionais atribuídos aos analitos triclosan e butilparabeno, eles foram responsáveis por importantes alterações nas contribuições relativas aos segmentos presentes nos filmes de PEDOT.

Além disso, comparando os espectros deconvoluídos das amostras contendo o butilparabeno e triclosan com o espectro da amostra sem os analitos, observa-se uma redução das intensidades relativas aos segmentos parcialmente oxidados e, um

pequeno incremento na intensidade dos segmentos oxidados, entretanto o aumento deste último segmento possivelmente não compensa a redução do segmento parcialmente oxidado. Indicando então que os analitos promovem um deslocamento do polímero para seu estado menos condutor, corroborando o aumento nos valores de R_{ct} durante a adsorção do butilparabeno e triclosan, indicando que além de gerar uma barreira física, as moléculas adsorvidas também podem interferir no estado de oxidação do PEDOT, dificultando os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

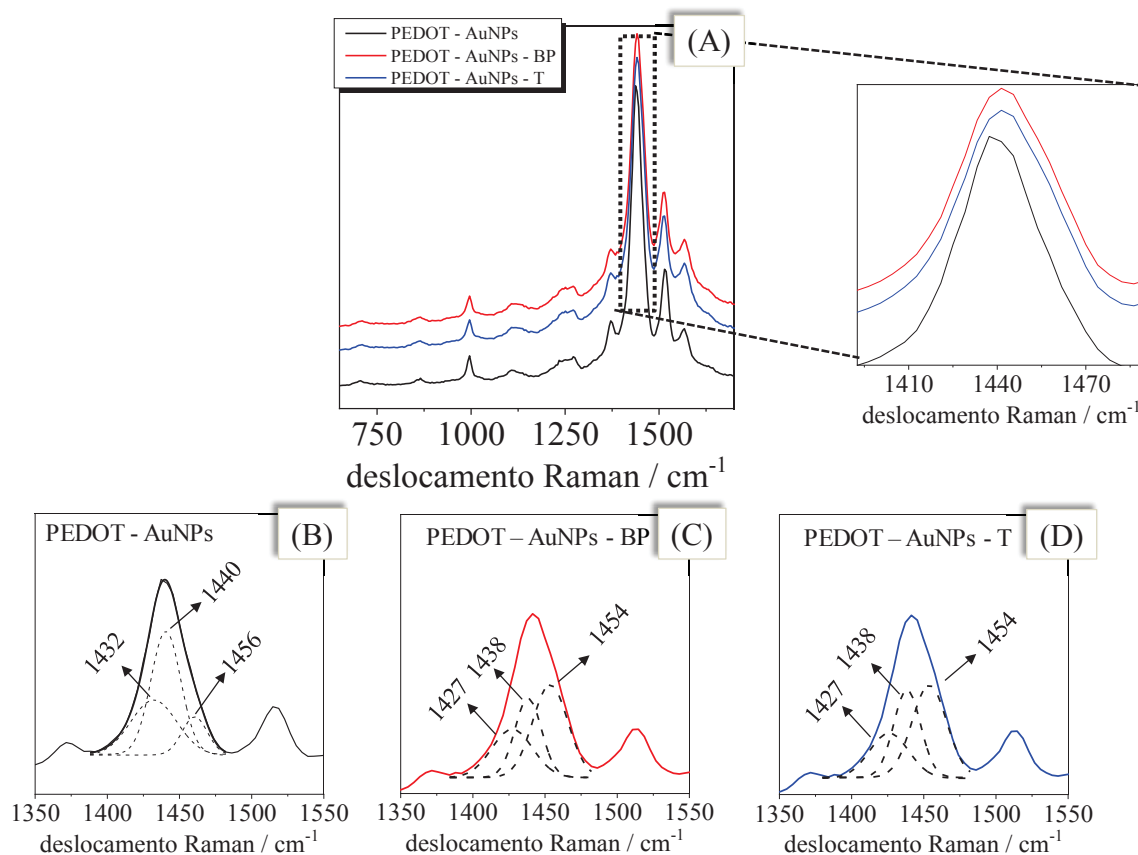
Vale destacar que o efeito citado ocorreu de forma mais intensa nos eletrodos nos quais o butilparabeno foi adicionado, indicando uma interação diferente das moléculas do analito com a superfície do eletrodo.

Com o objetivo de avaliar se os analitos interagem de maneira distinta com os eletrodos contendo as AuNPs, os espectros de Raman também foram obtidos para estas amostras, e os resultados não mostrados na FIGURA 23.

Os espectros apresentados na FIGURA 23 (A) são muito semelhantes entre si. Entretanto, foi possível observar um alargamento relevante para a frequência centrada em 1440 cm^{-1} ao se comparar os espectros do filme do PEDOT - AuNPs com aqueles contendo os analitos. Como há também um aumento na intensidade dos sinais em torno de 1455 cm^{-1} , estes efeitos, provavelmente, estão associados ao aumento da quantidade de segmentos oxidados presentes na matriz polimérica, quando o mesmo contém triclosan ou butilparabeno.

Com a adição do triclosan e do butilparabeno aos filmes de PEDOT - AuNPs, FIGURA 23 (C) e FIGURA 23 (D), ocorreu uma diminuição na quantidade de segmentos neutros e parcialmente oxidados na matriz polimérica, 1427 e 1438 cm^{-1} respectivamente. Entretanto, ocorreu um aumento na contribuição dos segmentos oxidados, representados pela banda em 1454 cm^{-1} , mostrando que os analitos exercem um efeito semelhante àquele relatado pela incorporação das AuNPs, onde favorece a formação do estado oxidado do polímero. O comportamento observado foi diferente dos eletrodos modificados com PEDOT, o que indica que as AuNPs estão alterando o estado de oxidação do polímero e também a forma como os analitos interagem com estes eletrodos.

FIGURA 23. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT - AuNPs, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN. DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO DE (B) PEDOT - AuNPs (C) PEDOT - AuNPs - BP (1) E (D) PEDOT - AuNPs - T. $\lambda = 532 \text{ nm}$.



FONTE: O autor (2019)

5.2.3 Conclusões Parciais

Foi possível confirmar efetivamente o ancoramento das AuNPs com o PEDOT. Os eletrodos modificados com PEDOT e PEDOT - AuNPs não apresentaram resposta eletrocatalítica aos analitos butilparabeno e triclosan. Entretanto a partir do processo de adsorção de ambas moléculas de analito, foi possível obter uma resposta impedimétrica reprodutível, baseada no aumento dos valores de R_{ct} , em função da concentração.

Foi estudado o processo de degradação do material na superfície do eletrodo no decorrer do tempo, e por meio da resposta obtida por CV e EIS comprovou-se que mesmo após 5 semanas, os eletrodos modificados ainda permanecem com a resposta eletroquímica característica do polímero, permitindo ainda explorar suas aplicações.

Ainda para os eletrodos nos quais as AuNPs foram depositadas a durabilidade dos eletrodos mostrou-se superior em comparação ao eletrodo modificado com PEDOT.

Pelas técnicas de FTIR e Raman foi possível compreender que as nanopartículas favorecem e estabilizam o estado oxidado do polímero, além disso é possível dizer que devido as diferentes estruturas do butilparabeno e triclosan as moléculas interagem de maneira distinta com os eletrodos modificados.

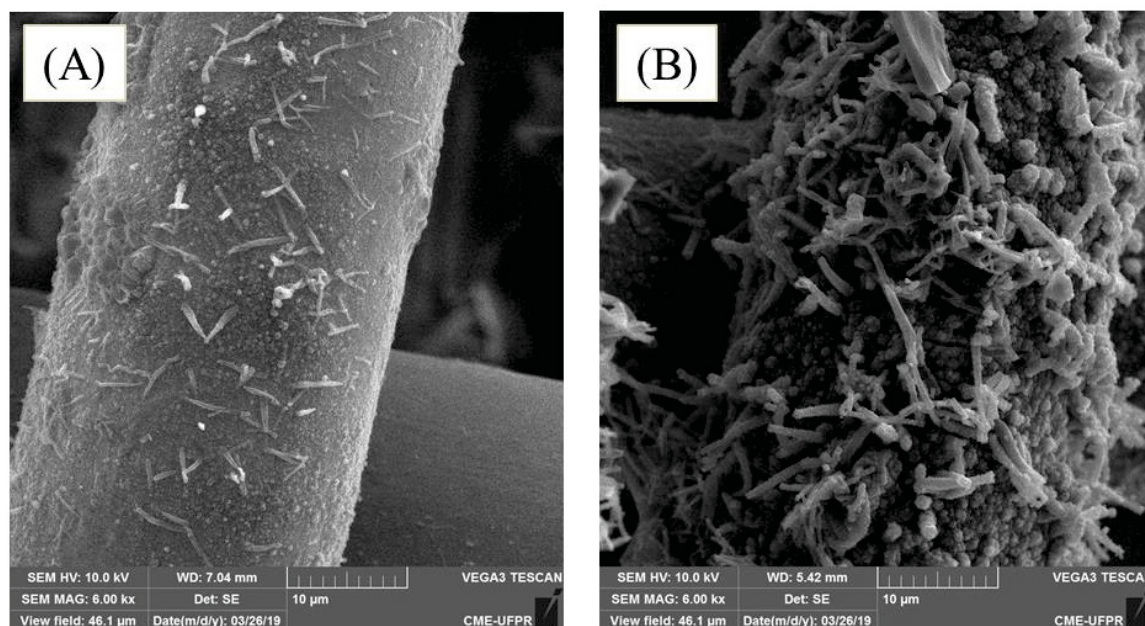
5.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTS E PEDOT NTS AUNPS

Conforme observado nos estudos anteriormente discutidos, as moléculas de butilparabeno e triclosan possuem uma interação favorável à superfície dos eletrodos modificados, como o fenômeno de adsorção pode ser descrito como o resultado de uma combinação de diversas formas de forças envolvidas, tal processo depende de vários fatores. A elevada área superficial é um fator que tem capacidade de promover mais sítios ativos disponíveis que irão melhorar as propriedades do adsorbato, o qual neste caso, é o eletrodo modificado.⁸⁷

Portanto, nesta seção os eletrodos serão modificados com nanotubos de PEDOT, os quais por sua vez, devido ao efeito nanométrico deverão apresentar elevada área superficial.

Para os estudos iniciais foi aplicada a mesma carga de deposição utilizada para a síntese dos filmes (50 mC cm^{-2}), FIGURA 24 (A). Nesta imagem é possível ver a topografia globular do polímero e também a formação de algumas estruturas de nanotubos. Entretanto, neste caso, devido às proporções formadas, provavelmente o comportamento eletroquímico que iria prevalecer seria relacionado ao filme. Desta forma, devido a cinética de crescimento do nanotubo ser mais lenta em comparação a formação do filme, optou-se pela utilização de uma maior densidade de carga (500 mC cm^{-2}) com a finalidade de fornecer mais tempo durante a síntese,⁸ e de fato, a partir da FIGURA 24 (B) é possível visualizar a formação do PEDOT na sua forma globular, mas, preferencialmente há a formação dos nanotubos.

FIGURA 24. IMAGENS REPRESENTATIVAS DE SEM OBTIDAS COM DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS E ENERGIA DE 10 keV; (A) ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs 50 mC cm⁻², (B) PEDOT NTs 500 mC cm⁻².



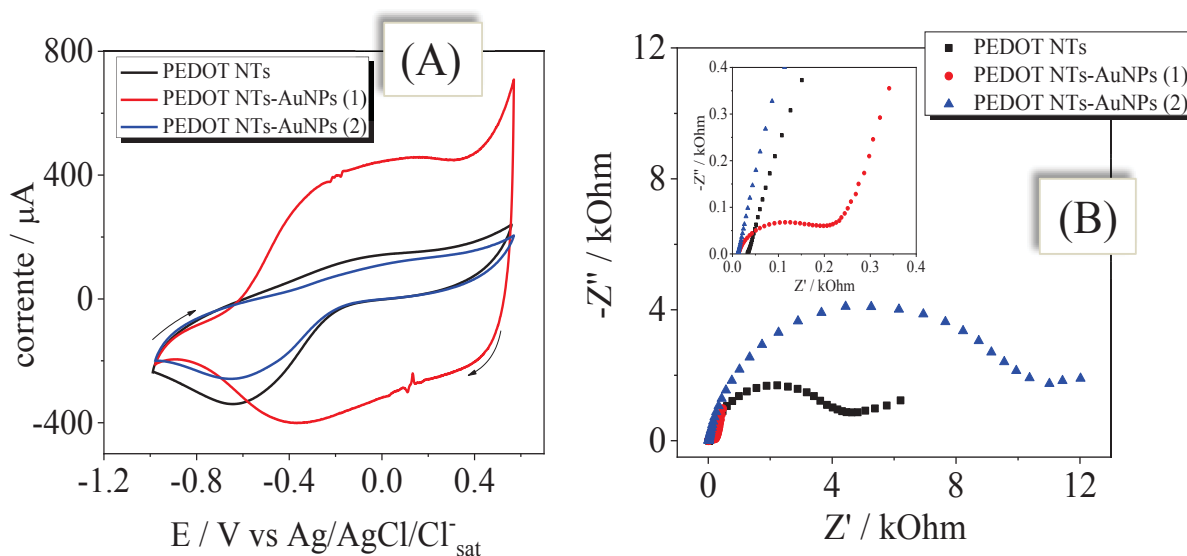
FONTE: O autor (2019)

Com finalidade comparativa, duas diferentes metodologias de síntese de AuNPs foram investigadas, conforme descrito no item 3.5, as duas diferentes sínteses foram denominadas como AuNPs (1) e AuNPs (2), sendo que a primeira síntese é baseada apenas no processo eletroquímico. A segunda síntese consiste de uma etapa inicial baseada no processo de interação física entre o PEDOT e os íons Au³⁺, mecanicamente forçada, seguida por uma etapa de redução eletroquímica para formar as AuNPs. Após a síntese os eletrodos foram caracterizados por CV e EIS, os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 25.

Os voltamogramas cíclicos da FIGURA 25 (A) mostram o comportamento característico de eletrodos modificados com PEDOT.⁶ Os resultados dos três eletrodos modificados (PEDOT NTs, PEDOT NTs-AuNPs(1) e PEDOT NTs-AuNPs(2)) apresentaram diferenças entre si, significativamente o eletrodo no qual a metodologia 1 de deposição de AuNPs foi aplicada, mostrou maiores valores de corrente e uma menor diferença de potencial entre os processos de oxidação e redução, certamente a presença das nanopartículas metálicas promove uma maior área superficial e também facilita o processo de contrabalanceamento de carga necessário durante os processos redox. Os eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs - AuNPs

(2) apresentaram um perfil semelhante entre si, indicando que a formação de AuNPs ocorreu de maneira distinta da primeira metodologia empregada. Inclusive, o eletrodo modificado com a metodologia 2 apresentou os menores valores de corrente, indicando que o processo de deposição está causando uma perda nas propriedades eletroquímicas dos nanotubos.

FIGURA 25. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs 500 mC cm^{-2} , PEDOT NTs 500 mC cm^{-2} – AuNPs (1) e PEDOT NTs 500 mC cm^{-2} – AuNPs (2). (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS A PARTIR DOS MESMOS ELETRODOS MODIFICADOS, EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO E PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4 $E_{15} \text{ mV s}^{-1}$ PARA AS VOLTAMETRIAS.



FONTE: O autor (2019)

Os resultados obtidos por EIS corroboram com o comportamento voltamétrico. Onde para os eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs - AuNPs (2) o raio do semicírculo é maior em comparação ao eletrodo modificado com PEDOT NTs AuNPs (1). Além disso, logo após a formação do semicírculo não ocorre efetivamente a formação da reta que pode ser observada quando a metodologia 1 de deposição de AuNPs foi aplicada, indicando que os processos interfaciais neste caso estão ocorrendo de forma mais lenta. Para uma melhor compreensão do comportamento os valores dos parâmetros obtidos por EIS são mostrados na TABELA 10.

TABELA 10. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs 500 mC cm⁻², PEDOT NTs 500 mC cm⁻² – AuNPs (1) e PEDOT NTs 500 mC cm⁻² – AuNPs (2). EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.

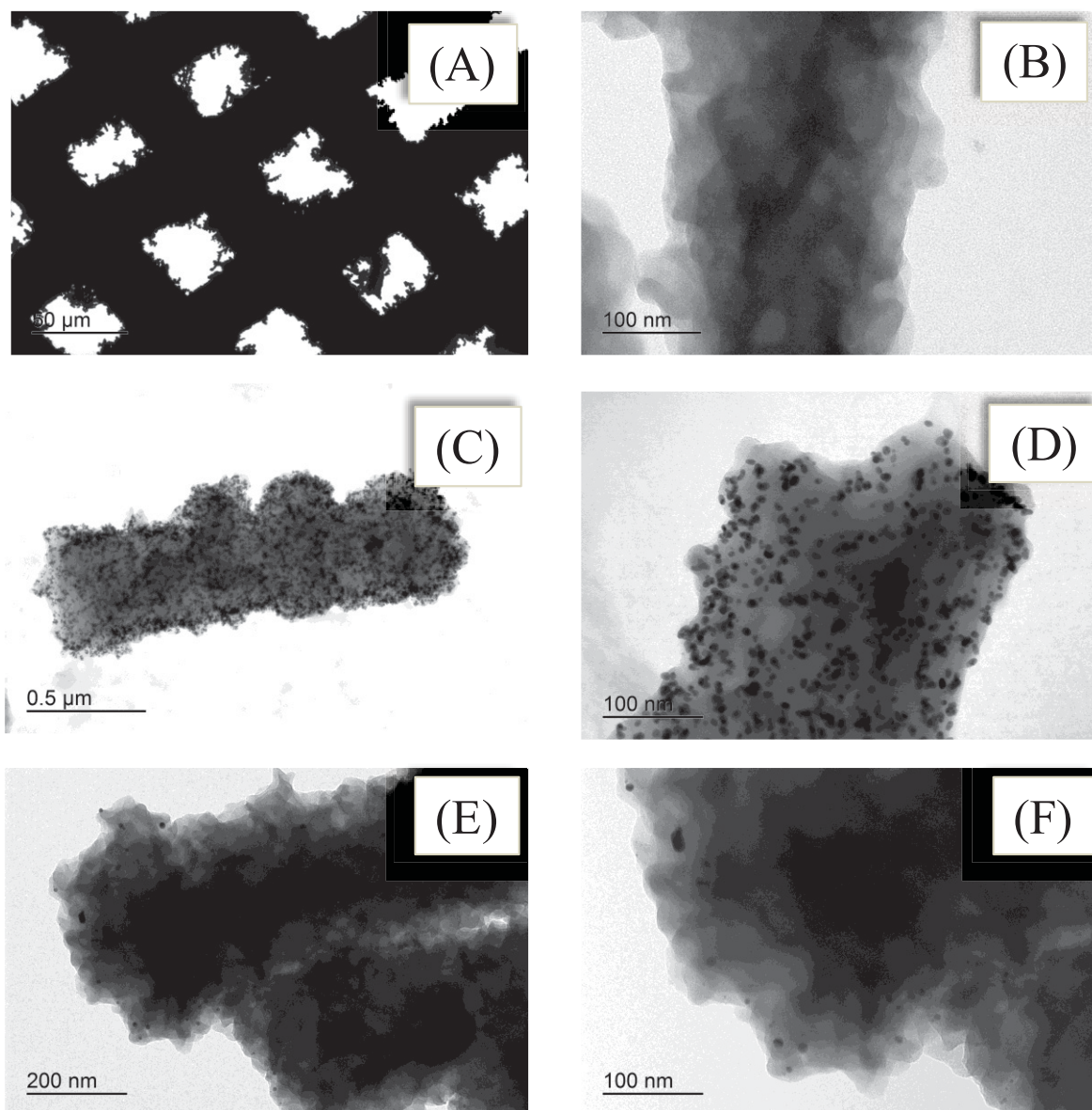
	PEDOT NTs	PEDOT NTs – AuNPs (1)	PEDOT NTs – AuNPs (2)
R_s / kΩ	0,018	0,019	0,015
Q_{dl} / 10⁻⁵ F sⁿ⁻¹	9,64	20,47	10,35
n_{dl}	0,86	0,74	0,84
R_{ct} / kΩ	3,86	0,081	9,93
Q_{lf} / 10⁻³ F sⁿ⁻¹		7,52	
n_{lf}		0,72	

FONTE: O autor (2019)

Comparando os três eletrodos, os valores de R_s não sofrem significativas alterações, indicando que independente da forma de deposição, as AuNPs não alteram a facilidade com que ocorre a transferência de elétrons na interface eletrodo de trabalho/polímero. É evidente que o método 1 de deposição de AuNPs promove um maior número de sítios ativos indicado pelo maior valor de Q_{dl}, bem como uma morfologia menos homogênea, comprovado pelos valores de n_{dl}. Os processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrolito também são facilitados com a deposição de AuNPs (1), indicado pelo menor valor de R_{ct} em comparação ao eletrodo com PEDOT e PEDOT – AuNPs (2). O alto valor de R_{ct} obtido para AuNPs (2) sugere que de alguma forma a metodologia de deposição pode estar deteriorando o filme, e por esta razão os resultados apresentados são eletroquimicamente inferiores àqueles relacionados ao eletrodo modificado com PEDOT NTs. Como já citado, os eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs (2) possuem os processos interfaciais mais lentos, portanto, não foi possível obter os valores relacionados a capacitância de baixas frequências.

Nas imagens de SEM é possível observar que devido a maior quantidade de material depositado, muitos nanotubos de PEDOT sobressaem aos fios da malha de aço, por isso foi possível realizar uma caracterização por TEM diretamente dos eletrodos modificados. Algumas imagens foram obtidas a partir da solubilização do filme depositado, para este processo, os eletrodos foram imersos em solução de etanol e submetidos ao banho de ultrassom por 10 minutos, em seguida a solução foi depositada no *grid* recoberto com filme polimérico pela técnica de *drop casting*. É importante citar que não houve diferenças nas imagens obtidas diretamente da malha ou com o filme disperso. As imagens são mostradas na FIGURA 26.

FIGURA 26. IMAGENS REPRESENTATIVAS DE TEM OBTIDAS EM CAMPO CLARO A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT NTs (C) E (D) PEDOT NTs - AuNPs (1) E (E) E (F) PEDOT NTs - AuNPs (2). IMAGEM (C) FOI OBTIDA APÓS EXTRAÇÃO DO FILME COM ETANOL, AS DEMAIS FORAM OBTIDAS DIRETAMENTE NA MALHA DE AÇO.



FONTE: O autor (2019)

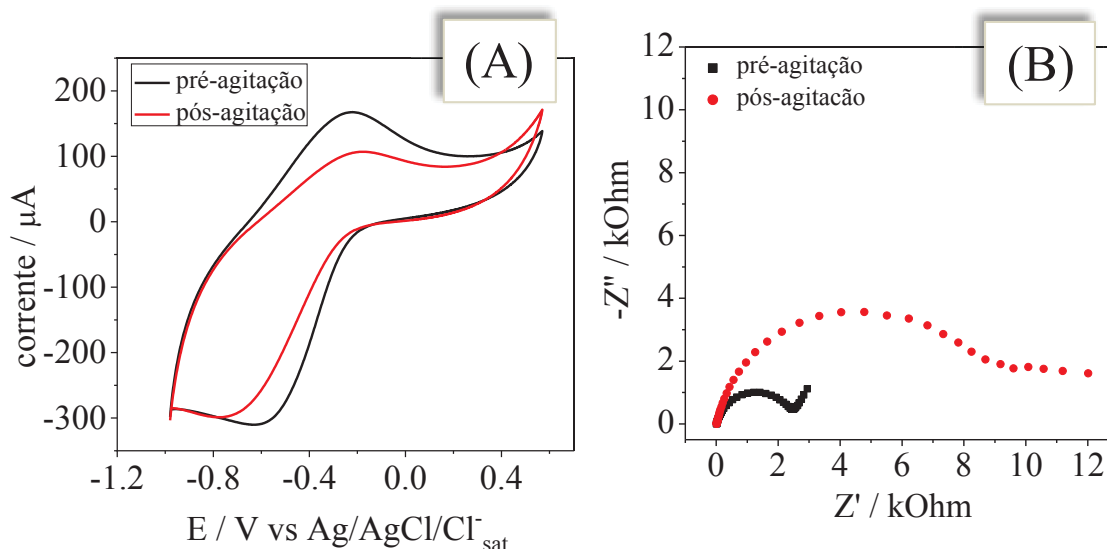
Na FIGURA 26 (A) uma imagem representativa com uma menor ampliação em comparação às demais da mesma figura para mostrar como são formados os nanotubos sobre a malha de aço e mostrando também a possibilidade da obtenção das imagens diretamente da amostra no eletrodo. Na mesma imagem também é possível visualizar a formação das estruturas tubulares do polímero. Na FIGURA 26 (B) é uma aproximação da figura (A) mostrando detalhadamente um nanotubo, o qual é composto por uma morfologia amorfa de baixo contraste devido ao baixo peso molecular dos constituintes do PEDOT. As imagens (C) e (D) mostram os PEDOT NTs

- AuNPs (1), onde claramente pode-se ver a formação de um nanotubo, de menor contraste e depositado sobre sua superfície as AuNPs, associadas aos pequenos pontos de maior contraste, distribuídos uniformemente por toda estrutura polimérica. Na imagem (D) é possível ver que a distribuição de tamanhos das AuNPs é uniforme, com tamanhos de aproximadamente 3 a 15 nm, não apresentando aglomerados. As imagens da FIGURA 26 (E) FIGURA 26 (F) mostram os eletrodos modificados com PEDOT NTs - AuNPs (2). Em ambas as imagens há a formação de pequenas estruturas de maior contraste, sugerindo ser AuNPs, contudo em quantidade muito inferior se comparado com a metodologia (1), e com menor homogeneidade de tamanho e distribuição, mostrando que o segundo método de deposição não ocorreu de forma eficiente, corroborando os dados obtidos por CV e EIS.

Ainda para obter um maior número de informações a respeito da segunda metodologia de deposição de AuNPs um teste eletroquímico foi realizado. O teste constituiu-se da realização de uma medida de CV e EIS logo após a síntese dos nanotubos do polímero, na sequência, o eletrodo foi submetido à agitação magnética, com finalidade de promover as mesmas condições utilizadas na síntese das AuNPs (2), em uma solução salina com o mesmo pH que a solução de síntese (em torno de 4), por 15 minutos. Na sequência, foram realizadas novas medidas de CV e EIS, com a finalidade de tomar conhecimento se o comportamento discutido anteriormente é proveniente apenas da formação de uma menor quantidade de AuNPs, ou se ainda ocorre uma degradação por parte da metodologia de deposição. Os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 27.

Na FIGURA 27 (A) é possível ver que após a etapa de agitação magnética ocorreu uma alteração do comportamento voltamétrico do polímero, com uma diminuição na corrente, juntamente com uma maior separação das ondas voltamétricas referentes aos processos redox do PEDOT. A partir dos resultados de EIS claramente observa-se um expressivo aumento no raio do semicírculo, indicando que os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo tornaram-se mais difíceis, confirmado pelos valores de parâmetros obtidos e mostrados na TABELA 11.

FIGURA 27. (A) VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs ANTES E DEPOIS DA ETAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA, (B) DIAGRAMAS DE NYQUIST OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs ANTES E DEPOIS A ETAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA. EM SOLUÇÃO DE PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4, E 15 mV s⁻¹ PARA VOLTAMETRIA CÍCLICA.



FONTE: O autor (2019)

Os valores de R_s não sofrem alterações, o que indica que a transferência de carga na interface eletrodo de trabalho/polímero não é alterada, já os valores de Q_{dl} sofrem uma diminuição após a agitação magnética, indicando que há uma redução nos sítios ativos expostos. Entretanto, não há alterações nos valores de n_{dl} , sugerindo que a morfologia do eletrodo não sofre grandes alterações durante o procedimento, tanto que também não foram observadas alterações na morfologia dos nanotubos de PEDOT a partir das imagens de TEM da FIGURA 26.

TABELA 11. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs, ANTES E DEPOIS DA ATAPA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA. OBTIDOS EM POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO.

Eletrodo modificado	R_s / k Ω	Q_{dl} / 10 ⁻⁵ F s ⁿ⁻¹	n_{dl}	R_{ct} / k Ω	Q_{lf} / 10 ⁻³ F s ⁿ⁻¹	n_{lf}
PEDOT NTs Pré-agitação	0,012	11,09	0,84	2,58	9,11	0,81
PEDOT NTs Pós-agitação	0,014	9,28	0,84	10,35		

FONTE: O autor (2019)

Na região de baixas frequências o eletrodo pré-agitação mostrou um comportamento bastante distinto do eletrodo após-agitação, sendo que no primeiro foi possível obter os valores relacionados aos processos de intercalação de carga, já no segundo, de

acordo com o diagrama de Nyquist, pode estar acontecendo uma limitação causada pelos processos difusionais, por apresentar o início da formação de uma reta em ângulo inferior a 45°. Entretanto não se pode afirmar este comportamento devido ao baixo número de pontos obtidos nesta região.

Com os resultados obtidos neste teste pode-se inferir que além da menor quantidade de deposição de AuNPs, mostrado pelas imagens de TEM, possivelmente também ocorrem alguns processos de degradação eletroquímica,^{115,154} proporcionado pela agitação mecânica durante a síntese. Somando ambas as contribuições, pode ser explicado o comportamento discrepante do eletrodo modificado com PEDOT NTs -AuNPs (2) em comparação aos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs (1).

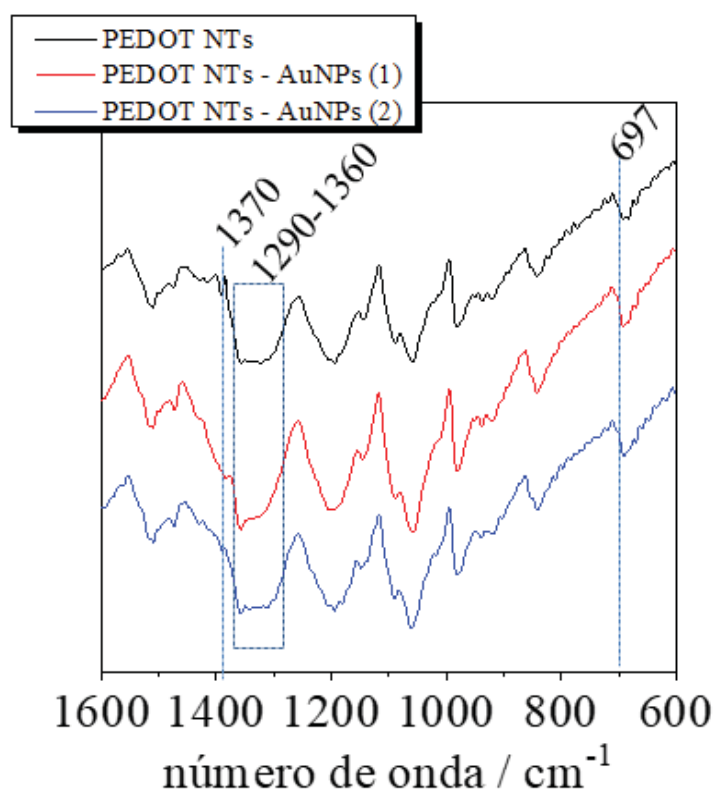
Tendo em vista a diferente metodologia utilizada na síntese dos nanotubos de PEDOT além da maior quantidade de material depositado com uma morfologia diferente, podem haver alterações na forma de interação da estrutura polimérica com as nanopartículas metálicas. Assim estes eletrodos também foram caracterizados por FTIR e Raman. Os espectros de FTIR são mostrados na FIGURA 28.

Os espectros obtidos apresentaram as bandas referentes aos modos vibracionais característicos do PEDOT,¹⁵⁷ de acordo com as posições descritas anteriormente. A banda na região de 697 cm⁻¹, associada ao estiramento C-S-C da estrutura polimérica não sofre alterações tão evidentes quanto àquelas observadas nos espectros obtidos para o PEDOT na forma de filme. Como nos eletrodos modificados com PEDOT NTs a quantidade de polímero na interface polímero/eletrolito é menor em relação a quantidade total de material depositado, então as interferências promovidas na interface não serão tão significativas em comparação ao filme. Sendo esta, uma possível explicação para a alteração mais sutil nesta banda.

A região destacada, de 1290 a 1360 cm⁻¹, é referente a banda de dopagem induzida, e pode ser observado que para o eletrodo modificado com PEDOT NTs – AuNPs (1) esta banda sofre uma intensificação no sinal, indicando que possivelmente as nanopartículas metálicas favorecem o estado mais oxidado do material, intensificando o sinal. Este comportamento corrobora os resultados obtidos em literatura, que descrevem a intensificação das bandas nesta região durante o processo de oxidação do polímero, que torna-o mais condutor.¹⁴⁴ Na região de 1370 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação C-C do anel tiofênico, com a metodologia 1 de

deposição de AuNPs, ocorre um alargamento e um sutil deslocamento desta banda para menores frequências. Isso pode indicar que devido a alteração no estado de oxidação do polímero condutor, há mais modos vibracionais que contribuem para a formação desta banda.

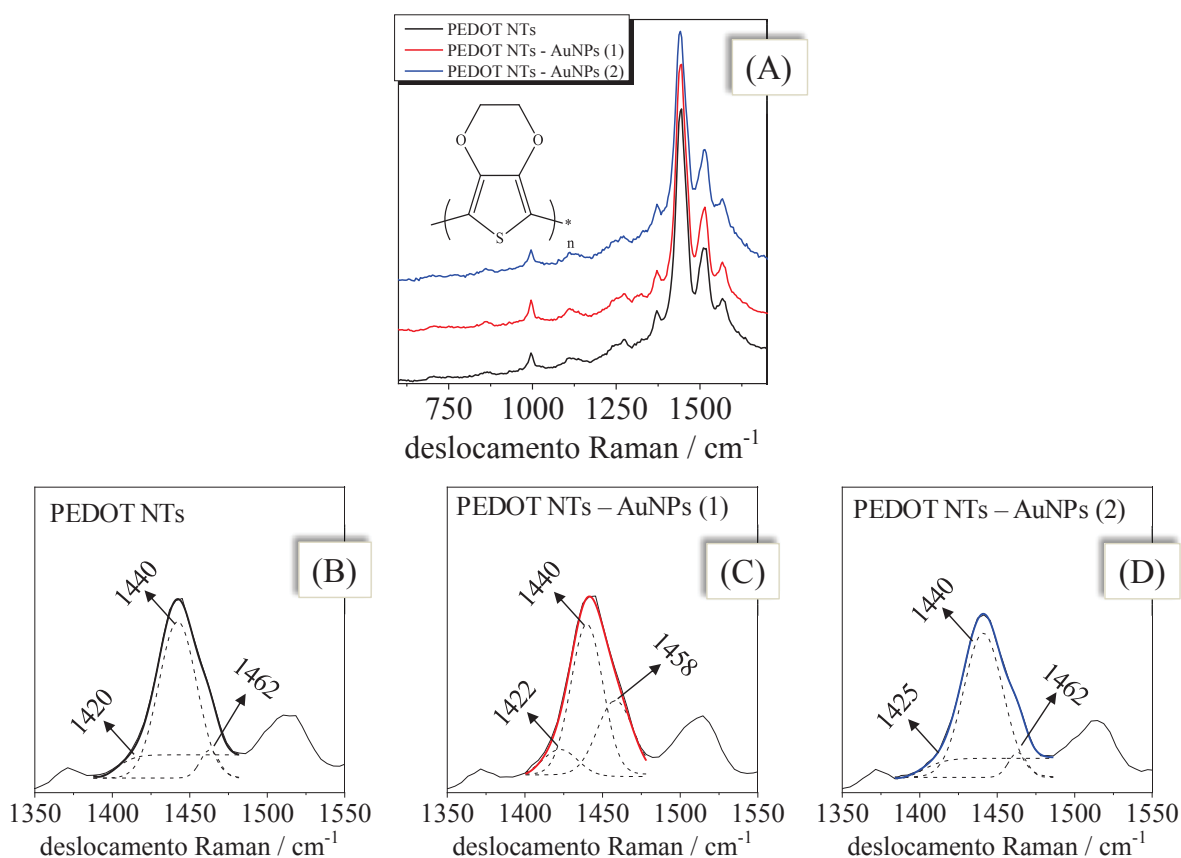
FIGURA 28. ESPECTROS FTIR DOS ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs (1) E PEDOT NTs – AuNPs (2). OBTIDOS APÓS MACERAÇÃO EM KBr.



FONTE: O autor (2019)

O espectro obtido para o eletrodo modificado com PEDOT NTs – AuNPs (2) não mostra grandes mudanças em comparação ao espectro do PEDOT NTs, possivelmente devido a pequena quantidade de AuNPs depositadas, estas não afetam significativamente os modos vibracionais do PEDOT. Para complementar os resultados os espectros de Raman obtidos para estas amostras são mostrados na FIGURA 29.

FIGURA 29. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs (1) E PEDOT NTs – AuNPs (2). DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO DE (B) PEDOT NTs, (C) PEDOT NTs – AuNPs (1) E (D) PEDOT NTs – AuNPs (2). $\lambda = 532 \text{ nm}$.



FONTE: O autor (2019)

Os espectros Raman para o PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs (1) e PEDOT NTs – AuNPs (2), apresentam os mesmos modos vibracionais anteriormente atribuídos para os filmes de PEDOT¹⁴⁵ e, conseqüentemente, espectros muito semelhantes. Todavia, nos espectros da FIGURA 29 (A) pode ser observado um pequeno alargamento do modo vibracional em 1440 cm^{-1} , nos filme contendo AuNPs, que pode ser melhor observado nos espectros deconvoluídos. De acordo com as deconvoluções, o alargamento observado está relacionado a um aumento dos segmentos oxidados na matriz polimérica, associado a banda na região de aproximadamente 1460 cm^{-1} , porém não houve significativa redução nos segmentos relacionados ao estado intermediário de oxidação do PEDOT, referente a banda em 1440 cm^{-1} . Mostrando que nos eletrodos modificados com PEDOT NTs a presença de AuNPs favorece a estabilização do estado intermediário de oxidação e oxidado, o que pode ser associado a diminuição na resistência de transferência de carga, observado

na FIGURA 25 (B), para os eletrodos nos quais há AuNPs. Este comportamento pode ser associado ao fato de que não foi observada uma redução significativa na intensidade da banda centrada em 1440 cm^{-1} , na FIGURA 29 (A), conforme ocorreu nos eletrodos modificados com PEDOT na forma de filme, no qual ocorre a redução do estado intermediário de oxidação para formar o estado oxidado.

O espectro deconvoluído referente ao eletrodo modificado com PEDOT NTs – AuNPs (2) não apresentou alteração em comparação ao eletrodo modificado com PEDOT, desta forma as análises subsequentes foram realizadas utilizando apenas o eletrodo modificado utilizando a metodologia 1.

5.3.1 Estudo dos processos interfaciais promovidos por butilparabeno e triclosan nos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs (1)

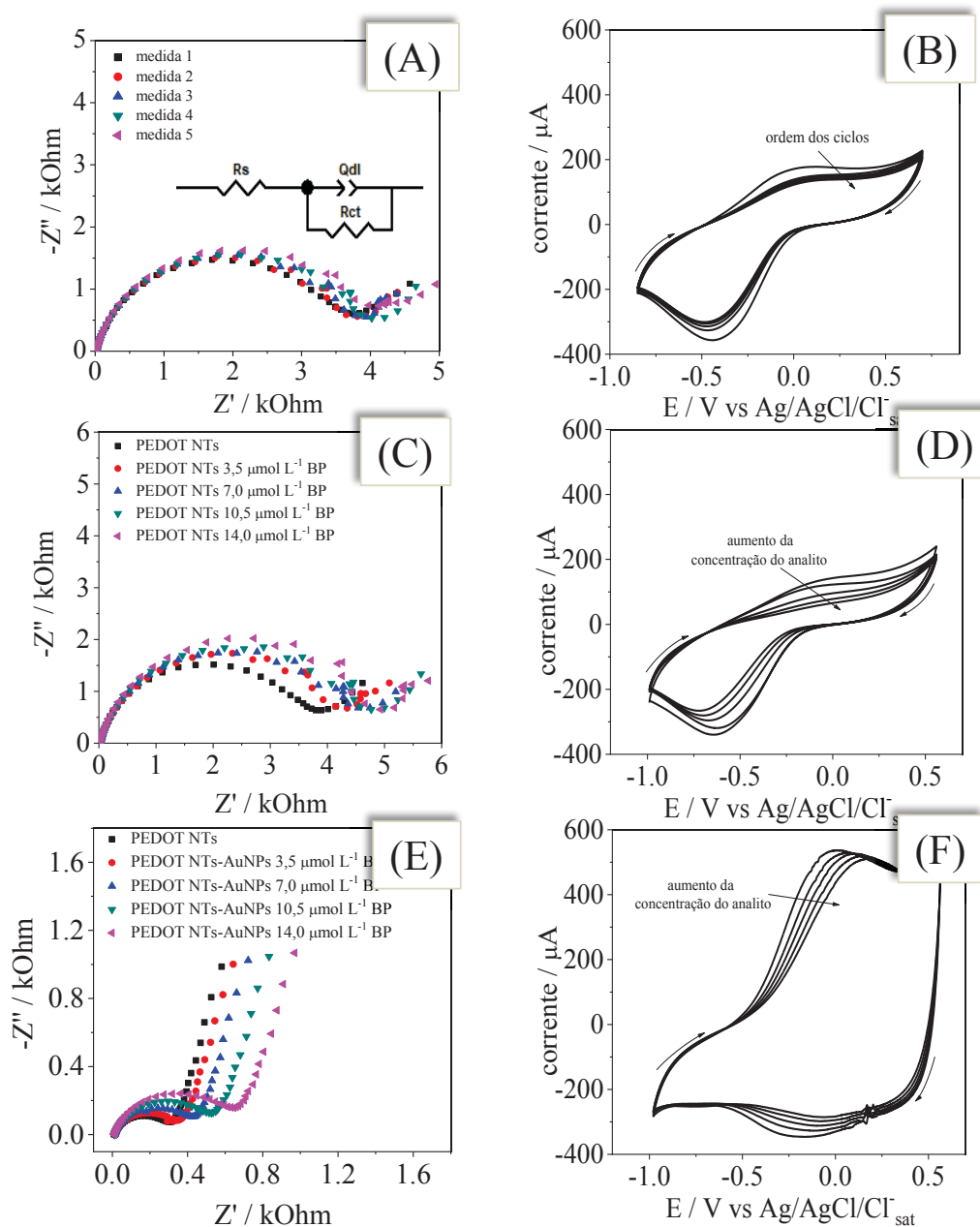
Da mesma forma como para os eletrodos modificados com o PEDOT na forma de filme, os eletrodos modificados com PEDOT NTs também foram submetidos às medidas de CV e EIS durante as consecutivas adições de butilparabeno e triclosan. Os resultados representativos são mostrados na FIGURA 30. Vale ressaltar que os resultados obtidos com adições de triclosan apresentaram comportamento semelhante e por este motivo não serão mostrados os diagramas de Nyquist e também os voltamogramas na presença deste analito.

A diferença entre o comportamento voltamétrico e impedimétrico dos diferentes eletrodos modificados já foi discutida anteriormente na FIGURA 25. Então na FIGURA 30 as voltametrias e dados de EIS serão discutidos em termos das alterações promovidas pela adição do butilparabeno e triclosan. Nas FIGURA 30 (A) e FIGURA 30 (B) são as medidas realizadas sem a adição dos analitos. Nos diagramas de Nyquist para estes eletrodos, ocorrem alterações no raio do semicírculo formado, porém de maneira bastante sutil, do mesmo modo no decorrer dos ciclos voltamétricos observa-se uma pequena redução da corrente, porém menor em comparação aos voltamogramas referentes aos eletrodos nos quais o butilparabeno e triclosan foram adicionados. Com este resultado pode-se assumir que as alterações observadas tanto na resposta obtida por CV como por EIS são prioritariamente provenientes da interferência dos analitos.

Outro ponto importante a ser observado é o comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com PEDOT NTs – AuNPs (1), cujo mostra uma diminuição menor

na corrente em comparação ao eletrodo sem AuNPs, isto pode estar relacionado com uma maior estabilidade promovida pelas nanopartículas metálicas, de modo que os processos adsorptivos não causam grande perda nas propriedades eletroquímicas.

FIGURA 30. DIAGRAMAS DE NYQUIST E VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS REPRESENTATIVOS DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT NTs SEM A ADIÇÃO DOS ANALITOS, (C) E (D) PEDOT NTs, (E) E (F) PEDOT NTs – AuNPs (1) COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE BUTILPARABENO. EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4, 15 mV s⁻¹ PARA AS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA EIS. INSERIDO DA FIGURA (A) O CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DOS ELTRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs.



FONTE: O autor (2019)

Nos diagramas de Nyquist da FIGURA 30 o eletrodo que apresentou um comportamento melhor definido durante às adições dos analitos foi àquele com AuNPs, os demais eletrodos não apresentaram uma boa definição nos pontos situados na região de baixas frequências, mais uma vez indicando a menor estabilidade dos eletrodos modificados com PEDOT NTs em comparação ao eletrodo modificado com PEDOT NTs – AuNPs.

Como os eletrodos modificados com PEDOT NTs não apresentaram a formação da reta na região de baixas frequências, devido a formação de um filme mais espesso, consequentemente os processos na interface eletrodo/eletrólito tornam-se mais lentos, não sendo possível obter informações a respeito dos processos de intercalação de carga. Assim, os dados destes eletrodos foram ajustados com o circuito equivalente mostrado na FIGURA 30 (A). O qual é composto por uma resistência (R_s), um elemento de fase constante (Q_{dl}) e uma segunda resistência (R_{ct}), a explicação física de cada componente mantém-se a mesma já abordada, apenas neste caso, não se utiliza o segundo elemento de fase constante (Q_{dl}).

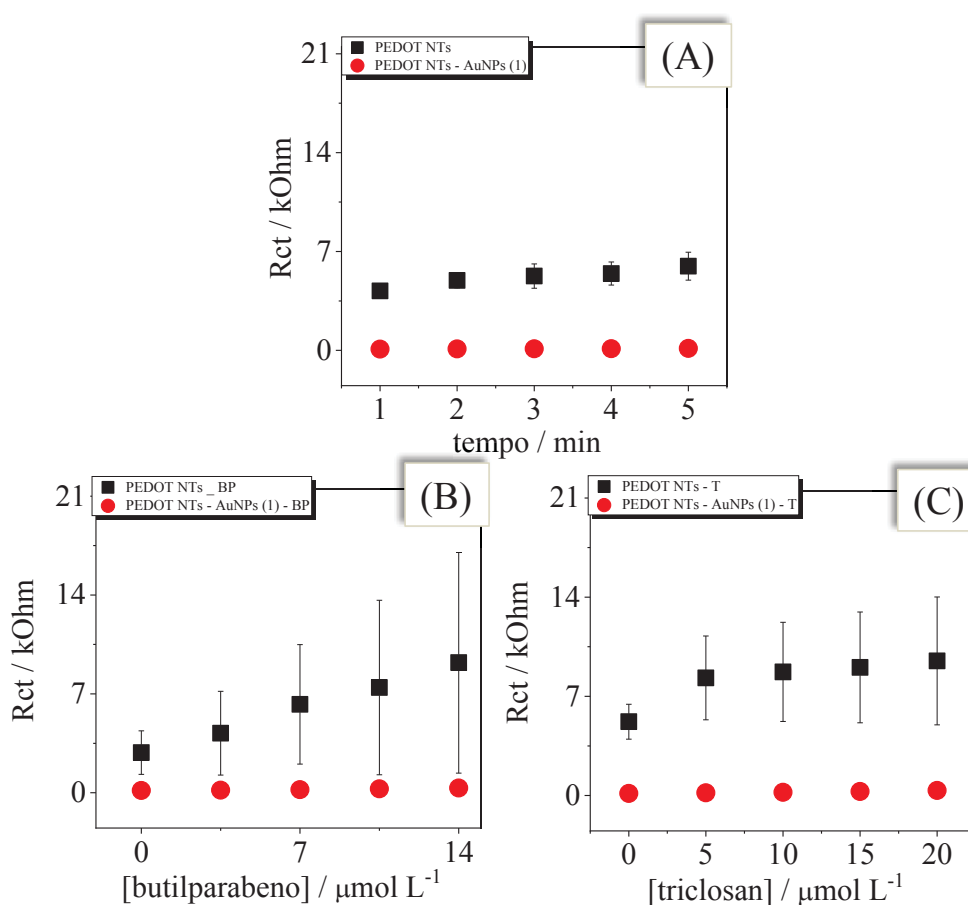
Os eletrodos modificados com PEDOT NTs – AuNPs, apresentaram de forma definida a formação do semicírculo seguido da reta em baixas frequências, os dados foram ajustados utilizando o circuito equivalente mostrado na FIGURA 5. O comportamento impedimétrico para este eletrodo mostra que a presença das AuNPs promove uma melhor comunicação entre a interface eletrodo/eletrólito com o eletrodo de trabalho, mostrando que os processos de transferência de carga ocorrem de maneira mais fácil em comparação ao eletrodo com PEDOT NTs. Além disso, também ocorre a formação de mais sítios ativos mostrados pelos maiores valores de Q_{dl} .

Foram obtidos os valores dos componentes do circuito equivalente para os eletrodos modificados, em cada adição de analito, contudo, não foram observadas alterações nos valores de R_s , Q_{dl} , e Q_{lf} , indicando que resistência dos processos de transferência de carga entre o eletrodo de trabalho e o polímero permanece inalterado, além disso devido à alta área superficial promovida pelos nanotubos de PEDOT e devido as baixas concentrações de analito estudadas, a adsorção tanto das moléculas de butilparabeno como de triclosan não promovem uma diminuição expressiva da área superficial, que seria indicada pela alteração nos valores de Q_{dl} . Também não ocorrem alterações nos valores de Q_{lf} , indicando que como os processos adsorptivos ocorrem apenas na superfície do eletrodo, os processos de intercalação de carga na matriz polimérica não sofrem alterações.

Neste caso apenas alterações nos valores de R_{ct} ocorreram, e podem ser diretamente relacionados ao incremento da concentração do analito, indicando que a adsorção das moléculas de butilparabeno e triclosan dificultam os processos de transferência de carga, mostrando que este efeito é proporcional a concentração de analito.

Como cada adição de butilparabeno e triclosan promovem um aumento nos valores de R_{ct} , e de forma reprodutível, foram obtidas as curvas analíticas para os eletrodos modificados. Os resultados são mostrados na FIGURA 31. Na TABELA 12 são mostrados os valores de coeficiente angular obtidos a partir da variação de R_{ct} em função do tempo para os eletrodos sem a adição dos analitos e na TABELA 13 os valores de sensibilidade para cada eletrodo modificado com a adição de butilparabeno e triclosan.

FIGURA 31. CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs E PEDOT NTs – AuNPs (A) SEM A ADIÇÃO DOS ANALITOS E COM SUCESSIVAS ADIÇÕES DE (B) BUTILPARABENO E (C) TRICLOSAN. S/N = 3.



FONTE: O autor (2019)

A partir das curvas analíticas nota-se que os eletrodos modificados com PEDOT NTs – AuNPs apresentam uma melhor repetibilidade em comparação aos demais eletrodos, devido as menores barras de erro apresentadas. Estes eletrodos também apresentaram uma menor variação nos valores de R_{ct} com as adições dos analitos, possivelmente as nanopartículas metálicas estão promovendo um número muito maior de sítios ativos de forma que, mesmo com o processo de adsorção das moléculas de butilparabeno e triclosan, ainda um número muito grande de sítios permanecem expostos. Este comportamento é mais evidente quando mostrado os valores na TABELA 12 e TABELA 13.

TABELA 12. TABELA COM VALORES DE COEFICIENTE ANGULAR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs, PEDOT NTs – AuNPs, A PARTIR DE VALORES DE R_{ct} EM FUNÇÃO DO TEMPO

Coeficiente angular dos eletrodos sem adição de analito	
PEDOT NTs	0,15
PEDOT NTs-AuNPs	0,0094

FONTE: O autor (2019)

TABELA 13. TABELA COM VALORES DE SENSIBILIDADE DE ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs E PEDOT NTs – AuNPs (1) PARTIR DE VALORES DE R_{ct} EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN

Sensibilidade / $k\Omega \mu mol L^{-1}$		
	butilparabeno	triclosan
PEDOT NTs	0,54	0,75
PEDOT NTs-Au(1)	0,10	0,11

FONTE: O autor (2019)

Realizando uma comparação entre os valores mostrados na TABELA 12 com os valores de sensibilidade, mostrados na TABELA 13, é possível verificar que a adição dos analitos promove uma maior variação nos valores de R_{ct} , indicando que a variação na resistência de transferência de carga na superfície do eletrodo, não provém apenas da degradação ou envelhecimento do filme depositado, mas sim, também e principalmente da adsorção das moléculas de butilparabeno e triclosan.

Os valores de sensibilidade obtidos para os eletrodos modificados com PEDOT NTs foram maiores em relação àqueles obtidos para os eletrodos modificados com PEDOT NTs – AuNPs. Entretanto devido à grande barra de erro obtida, pode-se dizer que os valores são semelhantes entre si.

Já foram descritas em literatura diversas formas para a detecção de butilparabeno e triclosan provenientes de água residuais, sendo que a maioria delas

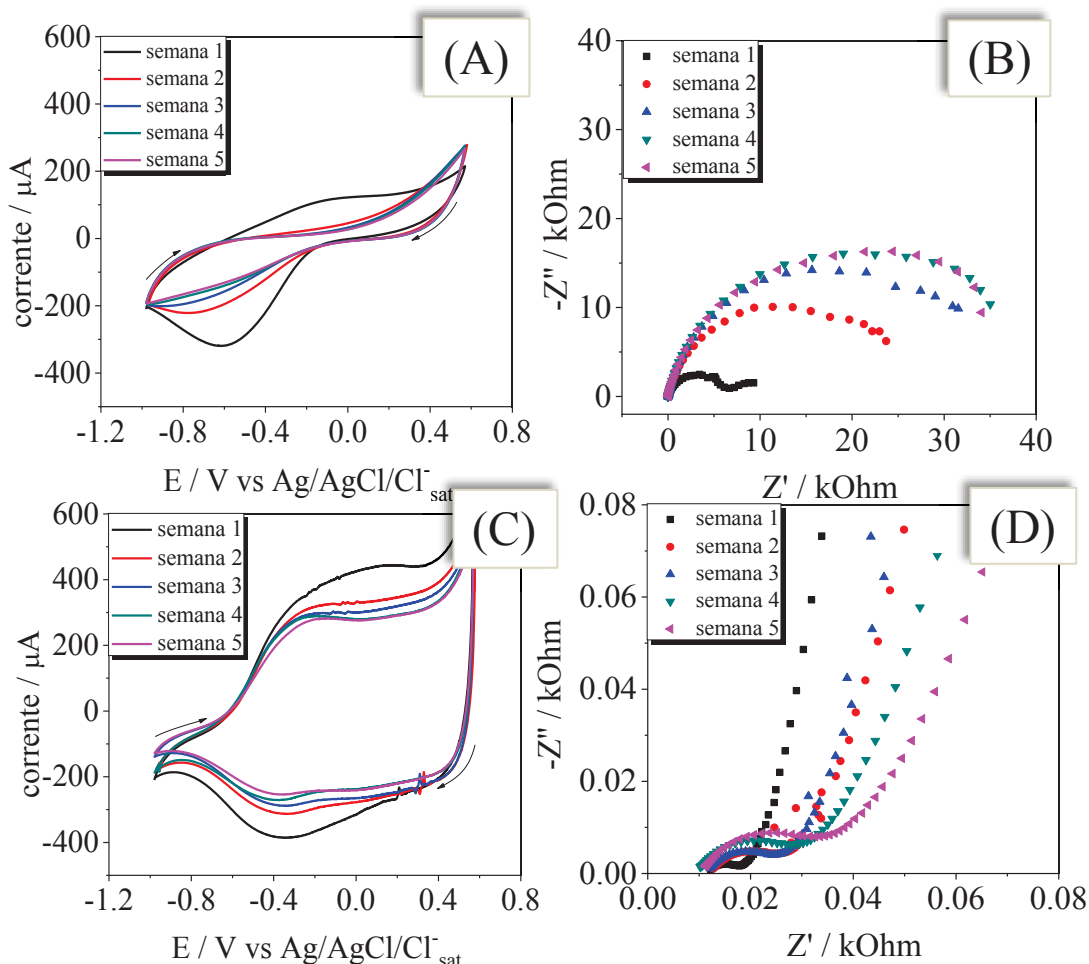
descrevem técnicas analíticas bastante seletivas e sensíveis, contudo, apresentam alto custo e demanda de tempo até a obtenção do resultado final.^{150,158} Algumas técnicas eletroquímicas já são mostradas como promissoras para a detecção destes compostos, com menores custos e também maior rapidez na obtenção dos resultados.^{150,159,160} No entanto, ainda não foram desenvolvidos dispositivos capazes de detectar tais compostos simplesmente pelo processo de adsorção ao eletrodo, baseado em uma resposta impedimétrica. É coeso dizer que para o desenvolvimento de um dispositivo sensível e seletivo para a detecção e quantificação de butilparabeno e triclosan muitos estudos ainda são necessários, porém com os resultados obtidos é possível dizer que os eletrodos modificados apresentados neste trabalho possuem grandes potencialidades para o desenvolvimento de tais dispositivos.

5.3.2 Estudo da durabilidade dos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs

Como os eletrodos modificados com os nanotubos de PEDOT apresentaram um comportamento bastante distinto daqueles modificados com o PEDOT na forma de filme, estes eletrodos também foram submetidos a testes de estabilidade e durabilidade.

Os testes de estabilidade cujos resultados são mostrados abaixo foram realizados por 5 semanas consecutivas. Inicialmente os eletrodos foram modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs- AuNPs, os mesmos foram submetidos a 10 ciclos voltamétricos para a estabilização do material, logo após, os eletrodos permaneceram no eletrólito por 10 minutos, sem nenhuma interferência, para a estabilização do potencial de circuito aberto. Depois de estável, este potencial foi utilizado para realizar as medidas de EIS. Para realizar as demais medidas, os eletrodos foram armazenados secos, e nas semanas consecutivas foram submetidos a dois ciclos voltamétricos, em solução de PBS 0,1 mol L⁻¹ contendo a concentração de 20 µmol L⁻¹ de butilparabeno e 14 µmol L⁻¹ de triclosan, além disso, o mesmo teste foi realizado para os eletrodos sem a adição dos analitos. Os resultados são mostrados na FIGURA 32.

FIGURA 32. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS E DIAGRAMAS DE NYQUIST REPRESENTATIVOS DE TESTES DE DURABILIDADE. EM PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4, 15 mV s⁻¹ PARA AS VOLTAMETRIAS CÍCLICAS E POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO PARA EIS, A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) E (B) PEDOT NTs, (C) E (D) PEDOT NTs – AuNPs (1), NA AUSÊNCIA DOS ANALITOS.



FONTE: O autor (2019)

Todos os eletrodos modificados apresentaram um perfil voltamétrico característico de eletrodos modificados com o PEDOT,⁶ sendo que no decorrer dos dias observa-se uma diminuição na corrente dos voltamogramas, simultaneamente a este processo também ocorre uma separação dos picos redox do polímero. É descrito em literatura que o comportamento observado nos resultados obtidos por CV pode ser relacionado com as alterações na mobilidade iônica. Ou seja, com a degradação e perda das propriedades do polímero este processo pode ser prejudicado tornando-se mais lento.¹¹⁵ No entanto, esta afirmação não pode ser categoricamente afirmada baseando-se apenas nos resultados de CV, por este motivo as medidas de EIS também foram realizadas.

Os resultados obtidos por EIS para os eletrodos modificados também foram ajustados utilizando o circuito equivalente, sendo que para os eletrodos modificados com PEDOT NTs não foi possível obter os parâmetros relacionados aos processos de intercalação de carga em baixas frequências. Já para os eletrodos modificados com PEDOT NTs – AuNPs o valor de R_{ct} é muito menor, dessa forma, há a formação da reta logo após o semicírculo permitindo então, para estes eletrodos obter os valores referentes aos processos de intercalação de carga na matriz polimérica.

Os valores dos parâmetros representativos, obtidos a partir do ajuste dos dados são mostrados na TABELA 14 e TABELA 15.

TABELA 14. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs NO DECORRER DE 28 DIAS, COM ADIÇÃO DE 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO, EM CADA MEDIDA REALIZADA.

PEDOT NTs / butilparabeno					
	1 dia	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
$R_s / k\Omega$	0,034	0,012	0,011	0,009	0,029
$Q_{dl} / 10^{-5} F s^{n-1}$	10,40	8,44	7,49	7,63	7,94
n_{dl}	0,84	0,84	0,85	0,85	0,86
$R_{ct} / k\Omega$	6,29	27,58	38,14	43,47	40,66

FONTE: O autor (2019)

TABELA 15. VALORES DE PARÂMETROS OBTIDOS A PARTIR DO AJUSTE DOS DADOS DE EIS PARA ELETRODOS MODIFICADOS COM PEDOT NTs – AuNPs (1), NO DECORRER DE 28 DIAS, COM ADIÇÃO DE 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ DE BUTILPARABENO, EM CADA MEDIDA REALIZADA.

PEDOT NTs – AuNPs (1) / butilparabeno					
	1 dia	7 dias	14 dias	21 dias	28 dias
$R_s / k\Omega$	0,016	0,012	0,011	0,009	0,014
$Q_{dl} / 10^{-5} F s^{n-1}$	66,81	63,64	61,69	64,25	55,78
n_{dl}	0,67	0,64	0,63	0,63	0,63
$R_{ct} / k\Omega$	0,0087	0,018	0,019	0,028	0,035
$Q_{lf} / 10^{-3} F s^{n-1}$	12,09	9,49	9,23	8,52	7,63
n_{lf}	0,91	0,87	0,88	0,85	0,83

FONTE: O autor (2019)

A partir dos valores mostrados na TABELA 14 e TABELA 15, pode ser visto que a condutividade do polímero não se altera, indicado pela constância nos valores de R_s . Os valores de Q_{dl} e n_{dl} sofrem uma pequena redução, indicando uma perda do material, no qual uma menor quantidade de carga é necessária para realização do contrabalanceamento. O incremento nos valores de R_{ct} , indica que os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo tornam-se mais difíceis.

De maneira geral acompanhando o comportamento de ambos os eletrodos é possível verificar que nas primeiras medidas ocorre uma perda mais significativa nas propriedades eletroquímicas do material, e nas demais medidas essa perda torna-se mais sutil, indicando que o processo de degradação ocorre até atingir uma estabilidade. No caso dos eletrodos modificados com PEDOT NTs, após o último dia de medida percebe-se que as propriedades eletroquímicas foram perdidas quase na sua totalidade, em contrapartida, o eletrodo no qual as nanopartículas de ouro foram depositadas, ocorre o processo de degradação, mas mesmo depois da última medida as propriedades eletroquímicas são mantidas.

É importante ressaltar que o comportamento dos eletrodos nos quais não foi adicionado o analito, foi semelhante aos dados mostrados na FIGURA 32, entretanto a perda da atividade eletroquímica foi menor em comparação àqueles nos quais o butilparabeno e triclosan foram adicionados. Assim, a resposta total observada é uma somatória da degradação causada pelo estresse mecânico durante as medidas e também causado pelo tempo, juntamente com a interferência da adsorção das moléculas dos analitos utilizados.

5.3.3 Caracterização espectroscópica dos eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs

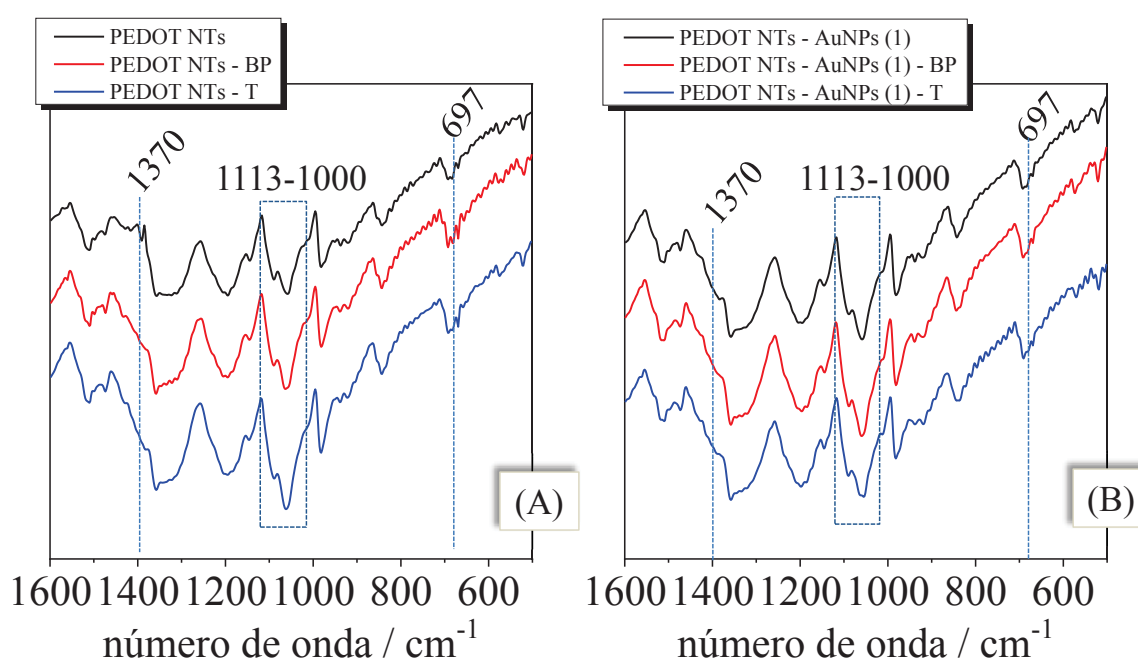
Da mesma maneira como foi realizada para os eletrodos modificados com PEDOT na forma de filme, os eletrodos modificados com PEDOT NTs também foram caracterizados por FTIR e Raman.

Na FIGURA 33 são mostrados os espectros de FTIR obtidos para os eletrodos modificados com PEDOT NTs e PEDOT NTs – AuNPs, sem a adição dos analitos e também posteriormente à adição de butilparabeno e triclosan.

Nos espectros da FIGURA 33 (A) é possível ver uma intensificação e um sutil alargamento na banda da região de 697 cm^{-1} , associada ao estiramento C-S-C da estrutura polimérica, o comportamento observado foi semelhante ao que aconteceu na comparação do espectro obtido para PEDOT NTs com o eletrodos modificado com PEDOT NTs – AuNPs, mostrado na FIGURA 28, sugerindo uma possível interação das AuNPs com o enxofre proveniente do polímero. Neste caso como não há AuNPs, a alteração neste modo vibracional sugere que tanto o butilparabeno quanto o triclosan podem estar interagindo com o átomo de enxofre do PEDOT. Já para os

eletrodos com a presença das AuNPs, a banda em 697 cm^{-1} sofre uma pequena intensificação, porém não há alterações em sua forma, o que pode indicar que neste caso as AuNPs já estão ocupando os sítios dos átomos de enxofre desfavorecendo esta forma de interação das moléculas de analito, ou então, a interação ocorre em um menor número de situações.

FIGURA 33. ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADO COM (A) PEDOT NTs e (B) PEDOT NTs – AuNPs SEM ADIÇÃO DOS ANALITOS E DEPOIS DAS ADIÇÕES DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN.OS ELETRODOS FORAM MACERADOS EM KBr PARA FORMAR PASTILHA.



FONTE: O autor (2019)

Tanto para os eletrodos modificados com PEDOT NTs quanto para os eletrodos modificados com PEDOT NTs – AuNPs ocorrem pequenas alterações nas bandas situadas na região de 1000 a 1113 cm^{-1} , esta região é associada ao nível de dopagem do polímero, e pode ser observada que nos eletrodos nos quais há a presença dos analitos a diferença na intensidade relativa entre as duas bandas aumentam. O que pode estar ocorrendo é uma diminuição na intensidade da banda da esquerda situada em aproximadamente 990 cm^{-1} , e este comportamento é característico da forma não oxidada do PEDOT,¹⁴⁰ indicando que a presença dos analitos altera o estado de oxidação do polímero para sua forma menos oxidada.

A banda situada na região de 1370 cm^{-1} , referente ao estiramento C-C do anel tiofênico, sofre alterações bastante visíveis nos eletrodos modificados com PEDOT

NTs após a adição de butilparabeno e triclosan. A banda sofre um alargamento, indicando a contribuição de mais modos vibracionais nesta região, o que ainda pode ser um indicativo da interação dos analitos com o enxofre presente no anel tiofênico ou ainda referente às alterações na dopagem do polímero condutor, cujas alterações ocorrem em ligações próximas a estas. No entanto um maior número de informações é necessário para afirmar tal sugestão. Assim as análises realizadas por espectroscopia Raman podem contribuir de maneira considerável para o melhor esclarecimento destas interações.

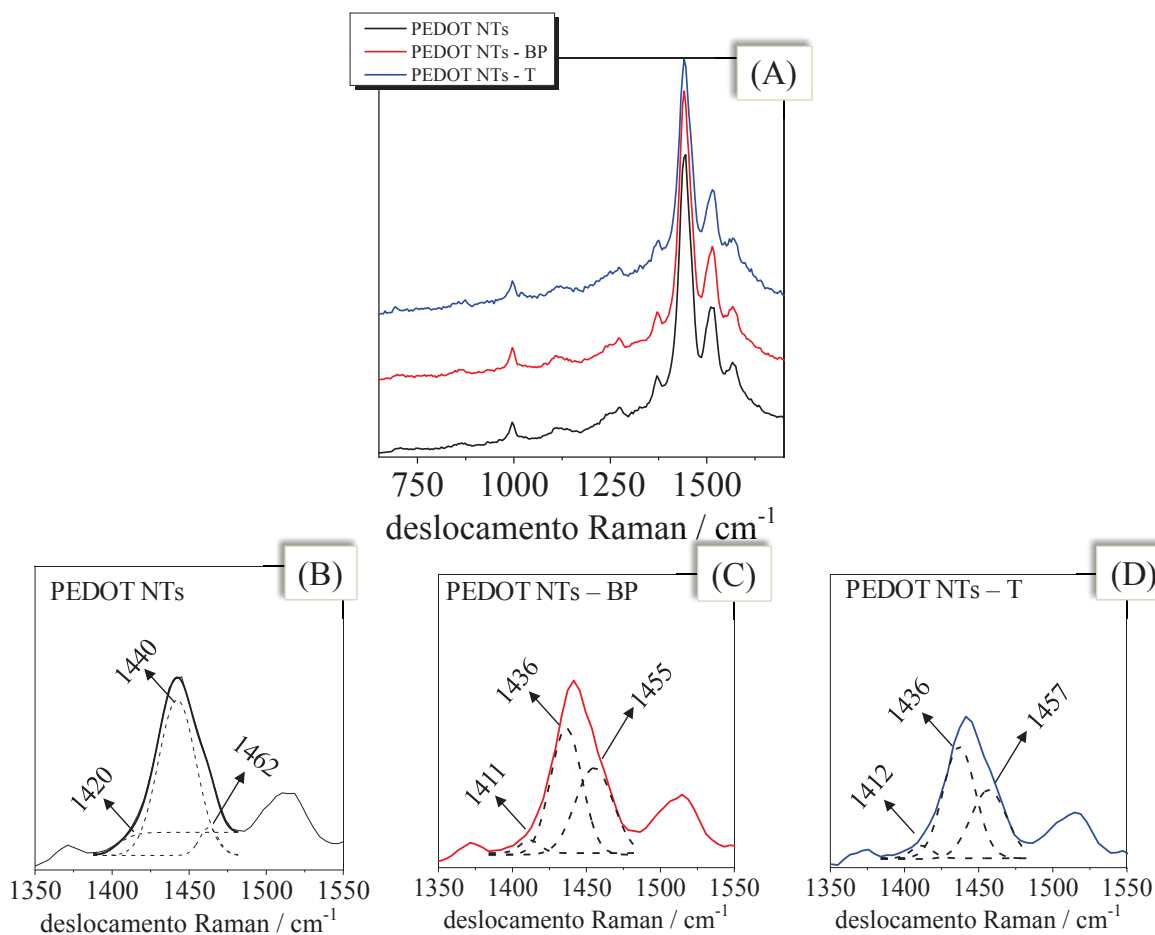
Na FIGURA 34 são mostrados os espectros obtidos a partir dos eletrodos modificados com PEDOT NTs sem a adição dos analitos e posteriormente na presença de butilparabeno e triclosan, também são mostrados os respectivos espectros deconvoluídos.

Comparando os três espectros Raman apresentados na FIGURA 34 (A), observa-se uma redução na intensidade e um pequeno alargamento da banda centrada em 1440 cm^{-1} ao se adicionar os analitos triclosan ou butilparabeno aos nanotubos de PEDOT, que pode ser melhor visualizado nos respectivos espectros deconvoluídos. Estes efeitos também foram observados para os filmes de PEDOT FIGURA 22 com a adição dos analitos, discutido anteriormente.

O pequeno alargamento do sinal citado é decorrente dos segmentos altamente oxidados, em torno de 1455 cm^{-1} , que é verificado nas deconvoluções dos espectros de PEDOT NTs - BP e PEDOT NTs - T FIGURA 34 (C) e FIGURA 34 (D), respectivamente. O decréscimo na intensidade da banda em 1440 cm^{-1} é ocasionado pela redução dos segmentos parcialmente oxidados, centrado em 1436 cm^{-1} . A contribuição referente aos segmentos neutros, em torno de 1412 cm^{-1} , foi pouco intensa e aparece apenas como uma banda alargada.

Ao comparar os espectros deconvoluídos da FIGURA 34, referentes aos eletrodos modificados com PEDOT NTs, PEDOT NTs - BP e PEDOT NTs - T, respectivamente, é possível notar que, além do decréscimo da contribuição referente aos segmentos parcialmente oxidados, há um pequeno acréscimo referente a contribuição dos segmentos altamente oxidados. Isto infere que, para os nanotubos, apesar de reduzir sensivelmente o estado parcial de oxidação, os analitos parecem auxiliar na estabilização do estado mais condutor do polímero.

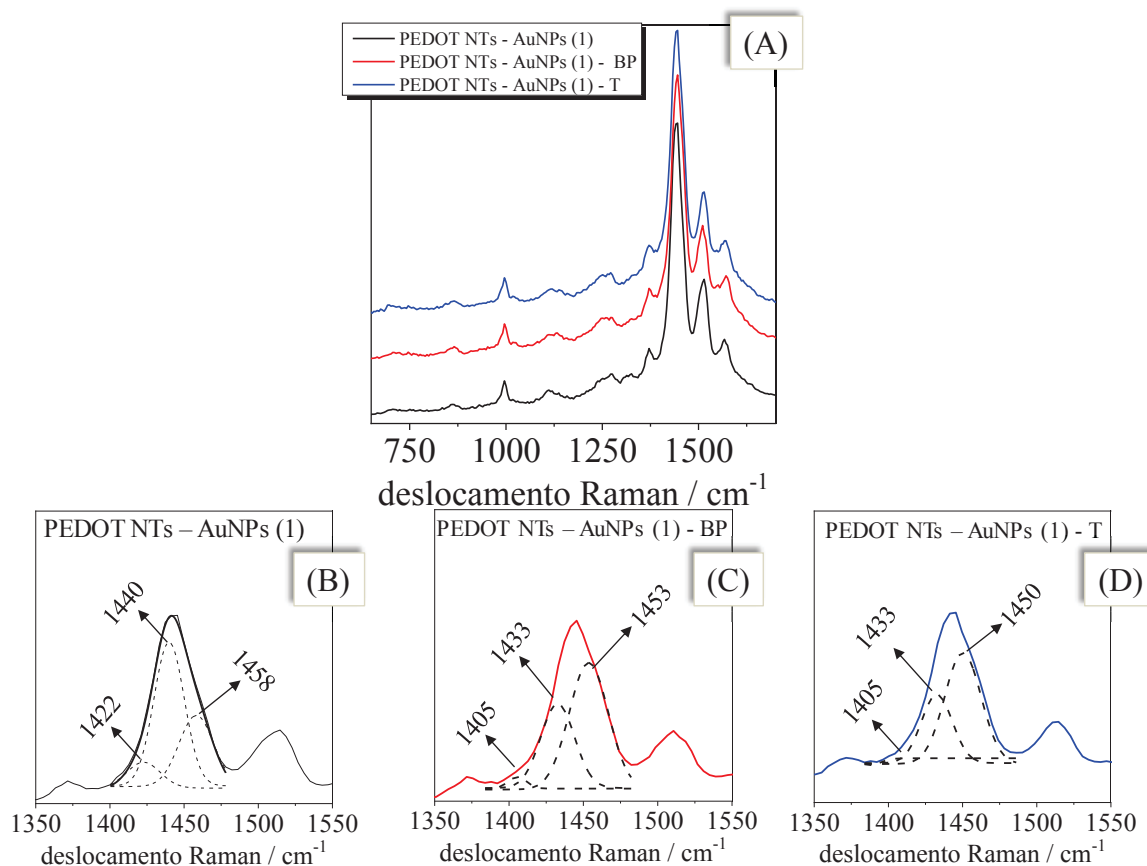
FIGURA 34. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT NTs SEM A ADIÇÃO DE ANALITOS E DEPOIS DA ADIÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN, DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO DE (B) PEDOT NTs (C) PEDOT NTs - BP E (D) PEDOT NTs - T. $\lambda = 532 \text{ nm}$.



FONTE: O autor (2019)

Com a finalidade de avaliar o efeito da adição de AuNPs aos eletrodos de PEDOT NTs para os processos de adsorção do butilparabeno e triclosan, também foram obtidos os espectros de Raman dos eletrodos modificados com PEDOT NTs – AuNPs na ausência e na presença dos analitos. Os resultados obtidos são mostrados na FIGURA 35. Onde também são mostrados os respectivos espectros deconvoluídos, na região de 1350 a 1550 cm^{-1} .

FIGURA 35. ESPECTROS DE RAMAN OBTIDOS A PARTIR DE ELETRODOS MODIFICADOS COM (A) PEDOT NTs – AuNPs SEM A ADIÇÃO DE ANALITOS E DEPOIS DA ADIÇÃO DE BUTILPARABENO E TRICLOSAN, DECONVOLUÇÃO DA REGIÃO DE 1350 A 1550 cm^{-1} DO ESPECTRO DE (B) PEDOT NTs – AuNPs (1), (C) PEDOT NTs – AuNPs - BP E (D) PEDOT NTs – AuNPs - T. $\lambda = 532 \text{ nm}$.



FONTE: O autor (2019)

Os espectros apresentados na FIGURA 35 mostraram um comportamento semelhante aos espectros da FIGURA 34. Do mesmo modo, ocorre um alargamento relevante para a frequência centrada em 1440 cm^{-1} . O alargamento deste sinal é decorrente do aumento dos segmentos oxidados na matriz polimérica, relativo a contribuição centrada em torno de 1450 cm^{-1} , conforme demonstra a FIGURA 35 (C) e FIGURA 35 (D). A respeito desta contribuição, nota-se também que ela se apresenta muito mais intensa nos nanotubos de PEDOT contendo as AuNPs e os analitos, em comparação aos eletrodos modificados apenas com PEDOT NTs na presença dos analitos, FIGURA 34 (C) e FIGURA 34 (D). Este efeito, discutido anteriormente para os filmes de PEDOT, é decorrente da adição de AuNPs que acelera o processo de desproporcionamento natural do segmento parcialmente oxidado em segmentos oxidado e neutro.¹⁴⁷ Além disso, há uma diminuição na contribuição da forma

parcialmente oxidada, porém pode-se inferir que possivelmente o aumento significativo da forma oxidada compensa este decréscimo observado. Este comportamento assemelha-se ao observado para os eletrodos modificados com PEDOT filme na presença de AuNPs, onde tanto as nanopartículas quanto os analitos favorecem o estado mais oxidado do polímero.

5.3.4 Conclusões parciais

A cinética de formação dos nanotubos de PEDOT é mais lenta em comparação ao filme e por isso, é necessária uma maior densidade de carga para que ocorra a formação efetiva dos nanotubos. A deposição de AuNPs utilizando a metodologia 1 ocorreu de maneira bem-sucedida, entretanto a metodologia 2 além de promover a degradação dos nanotubos de PEDOT não proporcionou resultados satisfatórios provenientes da presença de AuNPs.

Tanto os eletrodos modificados com PEDOT quanto os eletrodos modificados com PEDOT – AuNPs apresentaram uma resposta impedimétrica reprodutível em função da concentração do butilparabeno e triclosan. Entretanto, nos testes de estabilidade, os eletrodos sem a deposição de AuNPs mostram perda significativa nas propriedades eletroquímicas do material, já os eletrodos cujas AuNPs foram depositadas apresentaram considerável estabilidade no decorrer dos dias, mantendo suas propriedades eletroquímicas.

Da mesma forma que para o filme de PEDOT, por meio das análises de FTIR e Raman, foi possível mostrar que as AuNPs favorecem e estabilizam o estado oxidado do polímero. Ainda pelas técnicas espectroscópicas foi possível associar o aumento nos valores de R_{ct} durante a adição dos analitos com a interação dos mesmos com o PEDOT, diminuindo a contribuição do segmento oxidado que é a forma mais condutora do polímero. Porém um comportamento distinto foi observado para os eletrodos de PEDOT – AuNPs onde os analitos contribuíram com o aumento dos segmentos oxidados. Neste caso o aumento dos valores de R_{ct} , deve ser associado apenas à barreira física promovida pelos analitos na superfície do eletrodo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do trabalho realizado foi possível concluir que os eletrodos modificados com PEDOT apresentaram melhores propriedades eletroquímicas quando o filme depositado apresenta menor espessura, mostrando-se mais eficientes para o desenvolvimento de dispositivos de detecção que necessitam de uma rápida transferência de elétrons da interface polímero/eletrólito até o eletrodo de trabalho.

Foi possível a síntese do PEDOT na forma de filme e também na forma de nanotubos. A cinética de crescimento deste último é mais lenta, portanto, necessita de uma maior quantidade de material depositado para que efetivamente ocorra a formação das estruturas tubulares.

A deposição das AuNPs ocorreu em ambas as estruturas sintetizadas, a confirmação do ancoramento das nanopartículas metálicas ocorreu por meio das técnicas de EIS, TEM, FTIR e Raman. Além da maior quantidade de sítios ativos e também da facilitação nos processos de transferência de carga, observados por EIS, as análises de FTIR e Raman, permitiram inferir que as AuNPs favorecem a formação do estado mais oxidado do PEDOT, logo, neste estado o polímero encontra-se em sua forma mais condutora, corroborando o comportamento observado por EIS, relacionado aos processos de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito.

Devido às alterações promovidas pelas AuNPs, a detecção eletrocatalítica de catecol foi melhor em comparação aos eletrodos modificados apenas com PEDOT, confirmado pelos maiores valores de sensibilidade obtidos por CV e EIS.

O catecol, butilparabeno e triclosan mostraram evidências de adsorção na superfície do eletrodo modificado, este fenômeno pode ser caracterizado pela variação de valores de R_{ct} , pois ocorreu um incremento reprodutível com o aumento da concentração dos analitos, indicando que quanto maior o número de moléculas adsorvidas, maior será a resistência aos processos de transferência de carga.

O butilparabeno e triclosan não apresentaram resposta eletrocatalítica dentro da janela de potencial aplicada, além disso, a presença de AuNPs não promoveu o aumento na sensibilidade dos eletrodos na detecção destas moléculas. Possivelmente, as nanopartículas metálicas interferiram de forma efetiva nas reações em que ocorre a transferência de elétrons. Entretanto, estes eletrodos mostraram-se mais estáveis eletroquimicamente e também mais reprodutíveis.

Todos os micropoluentes estudados apresentaram diferentes interações com os eletrodos modificados, inclusive com aqueles nas quais as AuNPs estavam presentes.

Finalmente, os resultados obtidos a partir da interação dos micropoluentes com os eletrodos modificados mostram a potencialidade de desenvolvimento de dispositivos de detecção baseados na transdução impedimétrica. Ou Ainda a utilização dos eletrodos modificados com PEDOT-AuNPs como plataforma para diferentes dispositivos de detecção.

REFERÊNCIAS

1. WU, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; WANG, Y.; CHEN, W. Nanorod structure of Polypyrrole-covered MoO₃ for supercapacitors with excellent cycling stability. **Materials Letters**, v.182, p.121. 2016.
2. MA, J.; YUAN, S.; YANG, S.; LU, H.; LI, Y. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/reduced graphene oxide composites as counter electrodes for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v.440, p.8. 2018.
3. BARSAN, M. M.; GHICA, M. E.; BRETT, C. M. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: a review. **Analytica chimica acta**, v.881, p.1. 2015.
4. SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: Consequences of electron–lattice coupling. **Physics Reports**, v.319, n.6, p.231. 1999.
5. FURUKAWA, Y. Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers. **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.39, p.15644. 1996.
6. TAMBURRI, E.; ORLANDUCCI, S.; TOSCHI, F.; TERRANOVA, M. L.; PASSERI, D. Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium. **Synthetic metals**, v.159, n.5-6, p.406. 2009.
7. CHEN, X.; XING, K.-Z.; INGANÄS, O. Electrochemically induced volume changes in poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). **Chemistry of materials**, v.8, n.10, p.2439. 1996.
8. HRYNIEWICZ, B. M.; VIDOTTI, M. PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties. **ACS Applied Nano Materials**, v.1, n.8, p.3913. 2018.
9. HRYNIEWICZ, B. M.; LIMA, R. V.; WOLFART, F.; VIDOTTI, M. Influence of the pH on the electrochemical synthesis of polypyrrole nanotubes and the supercapacitive performance evaluation. **Electrochimica Acta**, v.293, p.447. 2019.
10. DAI, T.; LU, Y. Water-Soluble Methyl Orange Fibrils as Versatile Templates for the Fabrication of Conducting Polymer Microtubules. **Macromolecular rapid communications**, v.28, n.5, p.629. 2007.
11. ABIDIAN, M. R.; KIM, D. H.; MARTIN, D. C. Conducting-polymer nanotubes for controlled drug release. **Advanced materials**, v.18, n.4, p.405. 2006.

12. SUNG, S.; KIM, T. W. Flexible nonvolatile memory devices based on Au/PMMA nanocomposites deposited on PEDOT: PSS/Ag nanowire hybrid electrodes. **Applied Surface Science**, v.411, p.67. 2017.
13. BATISTA, A. D.; BENTO, D. C.; DE SANTANA, H. Structural stability of poly (3-methylthiophene) and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in the ITO/PEDOT: PSS/P3MT system. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.28, n.2, p.1514. 2017.
14. CHO, S. I.; LEE, S. B. Fast electrochemistry of conductive polymer nanotubes: synthesis, mechanism, and application. **Accounts of chemical research**, v.41, n.6, p.699. 2008.
15. XU, Z.-C.; SHEN, C.-M.; XIAO, C.-W.; YANG, T.-Z.; ZHANG, H.-R.; LI, J.-Q.; LI, H.-L.; GAO, H.-J. Wet chemical synthesis of gold nanoparticles using silver seeds: a shape control from nanorods to hollow spherical nanoparticles. **Nanotechnology**, v.18, n.11, p.115608. 2007.
16. COLOMBO, R. N.; PETRI, D. F.; DE TORRESI, S. I. C.; GONÇALES, V. R. Porous polymeric templates on ITO prepared by breath figure method for gold electrodeposition. **Electrochimica Acta**, v.158, p.187. 2015.
17. AHAMMAD, A. S.; AL MAMUN, A.; AKTER, T.; MAMUN, M.; FARAEZI, S.; MONIRA, F. Enzyme-free impedimetric glucose sensor based on gold nanoparticles/polyaniline composite film. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.20, n.7, p.1933. 2016.
18. ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. John Wiley & Sons. 2017. p.
19. MARCHESI, L. F.; JACUMASSO, S. C.; QUINTANILHA, R. C.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly (aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. **Electrochimica Acta**, v.174, p.864. 2015.
20. MOSES, P.; WIER, L.; MURRAY, R. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v.47, n.12, p.1882. 1975.
21. ELLIOTT, C. M.; MURRAY, R. W. Chemically modified carbon electrodes. **Analytical Chemistry**, v.48, n.8, p.1247. 1976.
22. SEO, E.; SAWYER, D. Electrochemical oxidation of dissolved sulphur dioxide at platinum and gold electrodes. **Electrochimica Acta**, v.10, n.3, p.239. 1965.
23. ALI, I.; KHAN, T.; OMANOVIC, S. Direct electrochemical regeneration of the cofactor NADH on bare Ti, Ni, Co and Cd electrodes: the influence of electrode potential and electrode material. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.387, p.86. 2014.

24. KOŘÍNEK, K.; KORYTA, J.; MUSILOVA, M. Electro-oxidation of hydrazine on mercury, silver and gold electrodes in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.21, n.2, p.319. 1969.
25. LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. **The Journal of Physical Chemistry**, v.77, n.11, p.1401. 1973.
26. MUTHUSANKAR, E.; RAGUPATHY, D. Supercapacitive retention of electrochemically active phosphotungstic acid supported poly (diphenylamine)/MnO₂ hybrid electrode. **Materials Letters**, v.241, p.144. 2019.
27. GRANQVIST, C. Transparent conductive electrodes for electrochromic devices: a review. **Applied Physics A**, v.57, n.1, p.19. 1993.
28. SPAIN, E.; KEYES, T. E.; FORSTER, R. J. DNA sensor based on vapour polymerised PEDOT films functionalised with gold nanoparticles. **Biosensors and Bioelectronics**, v.41, p.65. 2013.
29. KHATER, M.; DE LA ESCOSURA-MUÑOZ, A.; QUESADA-GONZÁLEZ, D.; MERKOÇI, A. Electrochemical detection of plant virus using gold nanoparticle-modified electrodes. **Analytica chimica acta**, v.1046, p.123. 2019.
30. SAIKAWA, K.; NAKAMURA, M.; HOSHI, N. Structural effects on the enhancement of ORR activity on Pt single-crystal electrodes modified with alkylamines. **Electrochemistry Communications**, v.87, p.5. 2018.
31. HU, S.; XU, C.; WANG, G.; CUI, D. Voltammetric determination of 4-nitrophenol at a sodium montmorillonite-anthraquinone chemically modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v.54, n.1, p.115. 2001.
32. SOUZA, M. D. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química nova**, v.20, n.2, p.191. 1997.
33. KALCHER, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. **Electroanalysis**, v.2, n.6, p.419. 1990.
34. CALAÇA, G. N.; ERDMANN, C. A.; SOARES, A. L.; PESSÔA, C. A.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; VIDOTTI, M.; WOHNATH, K. Layer-by-Layer AuNPs-SiPy+/Prussian blue nanoparticles modified electrodes: characterization and electrocatalytic effects. **Electrochimica Acta**, v.249, p.104. 2017.
35. MARCHESI, L.; FREITAS, R.; SPADA, E.; PAULA, F.; GÓES, M.; GARCIA, J. Photoelectrochemical characterization of ITO/TiO₂ electrodes obtained by cathodic electrodeposition from aqueous solution. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.19, n.8, p.2205. 2015.
36. SULAIMAN, Y.; AZMI, M. K. S.; ABDAH, M. A. A. M.; AZMAN, N. H. N. One step electrodeposition of poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide/cobalt

oxide ternary nanocomposite for high performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v.253, p.581. 2017.

37. ITAYA, K.; AKAHOSHI, H.; TOSHIMA, S. Electrochemistry of Prussian Blue modified electrodes: an electrochemical preparation method. **Journal of the Electrochemical Society**, v.129, n.7, p.1498. 1982.

38. BAI, S.; HU, Q.; ZENG, Q.; WANG, M.; WANG, L. Variations in surface morphologies, properties, and electrochemical responses to nitro-analyte by controlled electropolymerization of thiophene derivatives. **ACS applied materials & interfaces**, v.10, n.13, p.11319. 2018.

39. RODRIGUEZ-SANCHEZ, L.; BLANCO, M.; LOPEZ-QUINTELA, M. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.104, n.41, p.9683. 2000.

40. GUO, B.; LI, C.; YUAN, Z.-Y. Nanostructured Co₃O₄ materials: synthesis, characterization, and electrochemical behaviors as anode reactants in rechargeable lithium ion batteries. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.114, n.29, p.12805. 2010.

41. SOGANCI, T.; GUMUSAY, O.; SOYLEYICI, H. C.; AK, M. Synthesis of highly branched conducting polymer architecture for electrochromic applications. **Polymer**, v.134, p.187. 2018.

42. NAVALE, Y.; NAVALE, S.; DHOLE, I.; STADLER, F.; PATIL, V. Specific capacitance, energy and power density coherence in electrochemically synthesized polyaniline-nickel oxide hybrid electrode. **Organic Electronics**, v.57, p.110. 2018.

43. MUSIANI, M. Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science. **Electrochimica acta**, v.45, n.20, p.3397. 2000.

44. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n.16, p.578. 1977.

45. CHEN, C.; GAN, Z.; XU, C.; LU, L.; LIU, Y.; GAO, Y. Electrosynthesis of poly (aniline-co-azure B) for aqueous rechargeable zinc-conducting polymer batteries. **Electrochimica Acta**, v.252, p.226. 2017.

46. WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B. M.; MARCHESI, L. F.; ORTH, E. S.; DUBAL, D. P.; GOMEZ-ROMERO, P.; VIDOTTI, M. Direct electrodeposition of imidazole modified poly (pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, v.243, p.260. 2017.

47. SILVESTRI, F.; GENEROSI, A.; GUARAGNO, M.; ALBERTINI, V. R.; FERRERO, C.; SUSANNA, G.; BRUNETTI, F.; DAVOLI, I.; PACI, B. In situ space-resolved X-ray diffraction and time-resolved EDXD on efficient polymer-based

photovoltaic devices: Microstructural properties and aging effects. **Journal of Materials Research**, v.32, n.10, p.1969. 2017.

48. HRYNIEWICZ, B. M.; ORTH, E. S.; VIDOTTI, M. Enzymeless PEDOT-based electrochemical sensor for the detection of nitrophenols and organophosphates. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.257, p.570. 2018.

49. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v.18, n.10, p.309. 1985.

50. SUI, J.; ZHANG, L.; TRAVAS-SEJDIC, J.; KILMARTIN, P. A. Synthesis of Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Hollow Spheres in CTAB/DBS—Mixed Surfactant Solutions. *Macromolecular Symposia*. Wiley Online Library. 2010. 107 p.

51. CRISPIN, X.; MARCINIAK, S.; OSIKOWICZ, W.; ZOTTI, G.; VAN DER GON, A. D.; LOUWET, F.; FAHLMAN, M.; GROENENDAAL, L.; DE SCHRYVER, F.; SALANECK, W. R. Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)—poly (styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study. **Journal of polymer science Part B: Polymer physics**, v.41, n.21, p.2561. 2003.

52. OUYANG, J. “Secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT: PSS for its application as transparent electrode of optoelectronic devices. **Displays**, v.34, n.5, p.423. 2013.

53. KIM, Y. H.; SACHSE, C.; MACHALA, M. L.; MAY, C.; MÜLLER-MESKAMP, L.; LEO, K. Highly conductive PEDOT: PSS electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ITO-free organic solar cells. **Advanced Functional Materials**, v.21, n.6, p.1076. 2011.

54. MOCHIZUKI, T.; TAKIGAMI, Y.; KONDO, T.; OKUZAKI, H. Fabrication of flexible transparent electrodes using PEDOT: PSS and application to resistive touch screen panels. **Journal of Applied Polymer Science**, v.135, n.10, p.45972. 2018.

55. WU, X.; PEI, W.; ZHANG, H.; CHEN, Y.; GUO, X.; CHEN, H.; WANG, S. Sodium Dodecyl Sulfate doping PEDOT to enhance the performance of neural microelectrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.758, p.26. 2015.

56. VAIHINGER, D.; LANDFESTER, K.; KRÄUTER, I.; BRUNNER, H.; TOVAR, G. E. Molecularly imprinted polymer nanospheres as synthetic affinity receptors obtained by miniemulsion polymerisation. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.203, n.13, p.1965. 2002.

57. GHOSH, S.; MAIYALAGAN, T.; BASU, R. N. Nanostructured conducting polymers for energy applications: towards a sustainable platform. **Nanoscale**, v.8, n.13, p.6921. 2016.

58. VIRJI, S.; FOWLER, J. D.; BAKER, C. O.; HUANG, J.; KANER, R. B.; WEILLER, B. H. Polyaniline nanofiber composites with metal salts: chemical sensors for hydrogen sulfide. **Small**, v.1, n.6, p.624. 2005.

59. LIU, R.; CHO, S. I.; LEE, S. B. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanotubes as electrode materials for a high-powered supercapacitor. **Nanotechnology**, v.19, n.21, p.215710. 2008.
60. ZHANG, X.; ZHANG, J.; SONG, W.; LIU, Z. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.3, p.1158. 2006.
61. YUAN, C.; ZHANG, L.; HOU, L.; LIN, J.; PANG, G. Green interfacial synthesis of two-dimensional poly (2, 5-dimethoxyaniline) nanosheets as a promising electrode for high performance electrochemical capacitors. **RSC Advances**, v.4, n.47, p.24773. 2014.
62. YANG, X.; ZHU, Z.; DAI, T.; LU, Y. Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template. **Macromolecular rapid communications**, v.26, n.21, p.1736. 2005.
63. YANG, X.; DAI, T.; ZHU, Z.; LU, Y. Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process. **Polymer**, v.48, n.14, p.4021. 2007.
64. AQRAWA, Z.; WRIGHT, B.; PATEL, N.; VYAS, Y.; MALMSTROM, J.; MONTGOMERY, J. M.; WILLIAMS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J.; SVIRSKIS, D. The influence of macropores on PEDOT/PSS microelectrode coatings for neuronal recording and stimulation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.281, p.549. 2019.
65. COMBA, F. N.; RUBIANES, M. D.; HERRASTI, P.; RIVAS, G. A. Glucose biosensing at carbon paste electrodes containing iron nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.149, n.1, p.306. 2010.
66. FERREIRA, V.; MELATO, A.; SILVA, A.; ABRANTES, L. Attachment of noble metal nanoparticles to conducting polymers containing sulphur—preparation conditions for enhanced electrocatalytic activity. **Electrochimica Acta**, v.56, n.10, p.3567. 2011.
67. POGULYAICHENKO, N.; HUI, S.; MALEV, V.; KONDRATIEV, V. Gold electroless deposition into poly-3, 4-ethylenedioxythiophene films. **Russian Journal of Electrochemistry**, v.45, n.10, p.1176. 2009.
68. EUSTIS, S.; EL-SAYED, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical society reviews**, v.35, n.3, p.209. 2006.
69. XIE, K.; GONG, C.; WANG, M.; SUN, L.; LIN, C. Tuning Ag morphology on TiO₂ nanotube arrays by pulse reverse current deposition for enhanced plasmon-driven visible-light response. **Journal of Applied Electrochemistry**, v.47, n.8, p.959. 2017.

70. DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical reviews**, v.104, n.1, p.293. 2004.
71. WANG, C.; ZHANG, K.; XU, H.; DU, Y.; GOH, M. C. Anchoring gold nanoparticles on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) nanonet as three-dimensional electrocatalysts toward ethanol and 2-propanol oxidation. **Journal of colloid and interface science**, v.541, p.258. 2019.
72. LEE, T. M.-H. Over-the-counter biosensors: Past, present, and future. **Sensors**, v.8, n.9, p.5535. 2008.
73. MEHRVAR, M.; BIS, C.; SCHARER, J. M.; MOO-YOUNG, M.; LUONG, J. H. Fiber-optic biosensors-trends and advances. **Analytical sciences**, v.16, n.7, p.677. 2000.
74. THEVENOT, D. R.; TOTH, K.; DURST, R. A.; WILSON, G. S. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Pure and applied chemistry**, v.71, n.12, p.2333. 1999.
75. ISLAM, M. A.; MAHBUB, P.; NESTERENKO, P. N.; PAULL, B.; MACKA, M. Prospects of pulsed amperometric detection in flow-based analytical systems-a review. **Analytica chimica acta**. 2018.
76. WANG, Y.; XU, H.; ZHANG, J.; LI, G. Electrochemical sensors for clinic analysis. **Sensors**, v.8, n.4, p.2043. 2008.
77. PRODROMIDIS, M. I. Impedimetric immunosensors—A review. **Electrochimica Acta**, v.55, n.14, p.4227. 2010.
78. ZAREI, S. S.; SOLEIMANIAN-ZAD, S.; ENSAFI, A. A. An impedimetric aptasensor for *Shigella dysenteriae* using a gold nanoparticle-modified glassy carbon electrode. **Microchimica Acta**, v.185, n.12, p.538. 2018.
79. SUNI, I. I. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.27, n.7, p.604. 2008.
80. CAMPOS, O. S. **Estudo da oxidação eletroquímica da cafeína utilizando eletrodo de carbono vítreo**. Universidade de São Paulo, 2016. p.
81. PEJCIC, B.; DE MARCO, R. Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization. **Electrochimica acta**, v.51, n.28, p.6217. 2006.
82. NAHIR, T. M.; BOWDEN, E. F. Measurement of the rate of adsorption of electroactive cytochrome c to modified gold electrodes by electrochemical impedance spectroscopy. **Langmuir**, v.18, n.13, p.5283. 2002.
83. DE FARIA, D.; ADRIANO, R.; IDEN, H.; HENEINE, L. G. D.; MATENCIO, T.; MESSADDEQ, Y. Non-Enzymatic Impedimetric Sensor Based on 3-

Aminophenylboronic Acid Functionalized Screen-Printed Carbon Electrode for Highly Sensitive Glucose Detection. **Sensors**, v.19, n.7, p.1686. 2019.

84. SAVÉANT, J.; SU, K. Homogeneous redox catalysis of electrochemical reaction: Part VI. Zone diagram representation of the kinetic regimes. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v.171, n.1-2, p.341. 1984.

85. FRUMKIN, A.; POLIANOVSKAYA, N.; BAGOTSKAYA, I.; GRIGORYEV, N. Electrocatalysis and electrode surface properties. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v.33, n.2, p.319. 1971.

86. SUBRAMANIAN, R.; LAKSHMINARAYANAN, V. A study of kinetics of adsorption of alkanethiols on gold using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v.45, n.27, p.4501. 2000.

87. RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons. 1984. p.

88. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Reverté, v.2. 1997. p.

89. LOPEZ, B.; OLLIVIER, P.; TOGOLA, A.; BARAN, N.; GHESTEM, J.-P. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v.518, p.562. 2015.

90. ZAPF, A.; HEYER, R.; STAN, H.-J. Rapid micro liquid-liquid extraction method for trace analysis of organic contaminants in drinking water. **Journal of Chromatography A**, v.694, n.2, p.453. 1995.

91. LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; LIANG, S.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the total environment**, v.473, p.619. 2014.

92. EROGUL, S.; BAS, S. Z.; OZMEN, M.; YILDIZ, S. A new electrochemical sensor based on Fe₃O₄ functionalized graphene oxide-gold nanoparticle composite film for simultaneous determination of catechol and hydroquinone. **Electrochimica Acta**, v.186, p.302. 2015.

93. KONG, Y.; CHEN, X.; YAO, C.; MA, M.; CHEN, Z. A voltammetric sensor based on electrochemically activated glassy carbon electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Analytical Methods**, v.3, n.9, p.2121. 2011.

94. .

95. 2017.

96. YE, X.; TAO, L. J.; NEEDHAM, L. L.; CALAFAT, A. M. Automated on-line column-switching HPLC–MS/MS method for measuring environmental phenols and parabens in serum. **Talanta**, v.76, n.4, p.865. 2008.
97. DARBRE, P. D.; HARVEY, P. W. Paraben esters: review of recent studies of endocrine toxicity, absorption, esterase and human exposure, and discussion of potential human health risks. **Journal of applied toxicology**, v.28, n.5, p.561. 2008.
98. CANOSA, P.; RODRIGUEZ, I.; RUBÍ, E.; CELA, R. Determination of parabens and triclosan in indoor dust using matrix solid-phase dispersion and gas chromatography with tandem mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v.79, n.4, p.1675. 2007.
99. BALMER, M. E.; POIGER, T.; DROZ, C.; ROMANIN, K.; BERGQVIST, P.-A.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H.-R. Occurrence of methyl triclosan, a transformation product of the bactericide triclosan, in fish from various lakes in Switzerland. **Environmental science & technology**, v.38, n.2, p.390. 2004.
100. OCAÑA-GONZÁLEZ, J. A.; VILLAR-NAVARRO, M.; RAMOS-PAYÁN, M.; FERNÁNDEZ-TORRES, R.; BELLO-LÓPEZ, M. A. New developments in the extraction and determination of parabens in cosmetics and environmental samples. A review. **Analytica Chimica Acta**, v.858, p.1. 2015.
101. BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. **Fundamentals of molecular spectroscopy**. McGraw-Hill New York, v.851. 1994. p.
102. SAUVAJOL, J.; CHENOUNI, D.; LERE-PORTE, J.; CHORRO, C.; MOUKALA, B.; PETRISSANS, J. Resonant Raman spectra and photoluminescence in polythiophene. **Synthetic metals**, v.38, n.1, p.1. 1990.
103. BULL, R. A.; FAN, F. R. F.; BARD, A. J. Polymer Films on Electrodes VII. Electrochemical Behavior at Polypyrrole-Coated Platinum and Tantalum Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v.129, n.5, p.1009. 1982.
104. TEHRANI, P.; KANCIURZEWSKA, A.; CRISPIN, X.; ROBINSON, N. D.; FAHLMAN, M.; BERGGREN, M. The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT: PSS films. **Solid State Ionics**, v.177, n.39-40, p.3521. 2007.
105. CHAUHAN, N.; CHAWLA, S.; PUNDIR, C.; JAIN, U. An electrochemical sensor for detection of neurotransmitter-acetylcholine using metal nanoparticles, 2D material and conducting polymer modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v.89, p.377. 2017.
106. STŘÍTESKÝ, S.; MARKOVÁ, A.; VÍTEČEK, J.; ŠAFAŘÍKOVÁ, E.; HRABAL, M.; KUBÁČ, L.; KUBALA, L.; WEITER, M.; VALA, M. Printing inks of electroactive polymer PEDOT: PSS: The study of biocompatibility, stability, and electrical properties. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v.106, n.4, p.1121. 2018.

107. GROENENDAAL, L.; JONAS, F.; FREITAG, D.; PIELARTZIK, H.; REYNOLDS, J. R. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. **Advanced materials**, v.12, n.7, p.481. 2000.
108. MARZOCCHI, M.; GUALANDI, I.; CALIENNI, M.; ZIRONI, I.; SCAVETTA, E.; CASTELLANI, G.; FRABONI, B. Physical and electrochemical properties of PEDOT: PSS as a tool for controlling cell growth. **ACS applied materials & interfaces**, v.7, n.32, p.17993. 2015.
109. HASS, R.; GARCÍA-CAÑADAS, J.; GARCIA-BELMONTE, G. Electrochemical impedance analysis of the redox switching hysteresis of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.577, n.1, p.99. 2005.
110. DAMLIN, P.; KVARNSTRÖM, C.; IVASKA, A. Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) in room temperature ionic liquids. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.570, n.1, p.113. 2004.
111. WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp. 2003. p.
112. CARVALHO, L. A. D.; ANDRADE, A. R. D.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, p.796. 2006.
113. HOSTERT, L.; DE ALVARENGA, G.; VIDOTTI, M.; MARCHESI, L. F. Sono-electrodeposition of poly (pyrrole) films: Electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.774, p.31. 2016.
114. ZAMORA-SEQUEIRA, R.; ARDAO, I.; STARBIRD, R.; GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A. Conductive nanostructured materials based on poly-(3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDOT) and starch/k-carrageenan for biomedical applications. **Carbohydrate polymers**, v.189, p.304. 2018.
115. MARCHESI, L.; SIMÕES, F. R.; POGRIFKA, L.; PEREIRA, E. Investigation of polypyrrole degradation using electrochemical impedance spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.115, n.31, p.9570. 2011.
116. WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B. M.; GÓES, M. S.; CORRÊA, C. M.; TORRESI, R.; MINADEO, M. A.; DE TORRESI, S. I. C.; OLIVEIRA, R. D.; MARCHESI, L. F.; VIDOTTI, M. Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.21, n.9, p.2489. 2017.
117. GONÇALVES, R.; PEREIRA, E. C.; MARCHESI, L. F. The Overoxidation of poly (3-hexylthiophene)(P3HT) Thin Film: CV and EIS measurements. **Int. J. Electrochem. Sci**, v.12, p.1983. 2017.

118. GAZOTTI JR, W.; MATENCIO, T.; DE PAOLI, M.-A. Electrochemical impedance spectroscopy studies for chemically prepared poly (o-methoxyaniline) doped with functionalized acids. **Electrochimica acta**, v.43, n.5-6, p.457. 1998.
119. TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E.; MELLO, S.; OLIVEIRA JR, O. Ions transport and self-doping in layer-by-layer conducting polymer films. **Synthetic metals**, v.155, n.3, p.648. 2005.
120. TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C.; MELLO, S. V.; OLIVEIRA JR, O. N. Self-doping effect in poly (o-methoxyaniline)/poly (3-thiopheneacetic acid) layer-by-layer films. **Langmuir**, v.20, n.9, p.3740. 2004.
121. SHAHROKHIAN, S.; RASTGAR, S. Investigation of the electrochemical behavior of catechol and 4-methylcatechol in the presence of methyl mercapto thiadiazol as a nucleophile: application to electrochemical synthesis. **Journal of applied electrochemistry**, v.40, n.1, p.115. 2010.
122. SCHWEIGERT, N.; ZEHNDER, A. J.; EGGEN, R. I. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals: minireview. **Environmental microbiology**, v.3, n.2, p.81. 2001.
123. NAZARI, M.; KASHANIAN, S.; MORADIPOUR, P.; MALEKI, N. A novel fabrication of sensor using ZnO-Al₂O₃ ceramic nanofibers to simultaneously detect catechol and hydroquinone. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.812, p.122. 2018.
124. HE, K.; WANG, X.; MENG, X.; ZHENG, H.; SUYE, S.-I. Amperometric determination of hydroquinone and catechol on gold electrode modified by direct electrodeposition of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.193, p.212. 2014.
125. INOKUCHI, H.; MCLACHLAN, E. M.; MECKLER, R. The effects of catechol on various membrane conductances in lumbar sympathetic postganglionic neurones of the guinea-pig. **Naunyn-Schmiedeberg's archives of pharmacology**, v.355, n.5, p.609. 1997.
126. SETHURAMAN, V.; MUTHURAJA, P.; RAJ, J. A.; MANISANKAR, P. A highly sensitive electrochemical biosensor for catechol using conducting polymer reduced graphene oxide-metal oxide enzyme modified electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v.84, p.112. 2016.
127. LETE, C.; LAKARD, B.; HIHN, J.-Y.; DEL CAMPO, F. J.; LUPU, S. Use of sinusoidal voltages with fixed frequency in the preparation of tyrosinase based electrochemical biosensors for dopamine electroanalysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.240, p.801. 2017.
128. TOMINAGA, M.; SHIMAZOE, T.; NAGASHIMA, M.; TANIGUCHI, I. Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions. **Electrochemistry Communications**, v.7, n.2, p.189. 2005.

129. EL-DEAB, M. S.; OHSAKA, T. An extraordinary electrocatalytic reduction of oxygen on gold nanoparticles-electrodeposited gold electrodes. **Electrochemistry Communications**, v.4, n.4, p.288. 2002.
130. TSAKOVA, V.; ILIEVA, G.; FILJOVA, D. Role of the anionic dopant of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) for the electroanalytical performance: electrooxidation of acetaminophen. **Electrochimica Acta**, v.179, p.343. 2015.
131. MUBARAKALI, D.; THAJUDDIN, N.; JEGANATHAN, K.; GUNASEKARAN, M. Plant extract mediated synthesis of silver and gold nanoparticles and its antibacterial activity against clinically isolated pathogens. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.85, n.2, p.360. 2011.
132. KUKHTA, A.; POCHTENNY, A.; MISEVICH, A.; KUKHTA, I.; SEMENOVA, E.; VOROBYOVA, S.; SARANTOPOULOU, E. Optical and electrophysical properties of nanocomposites based on PEDOT: PSS and gold/silver nanoparticles. **Physics of the Solid State**, v.56, n.4, p.827. 2014.
133. BOLLELLA, P.; GORTON, L.; LUDWIG, R.; ANTIOCHIA, R. A third generation glucose biosensor based on cellobiose dehydrogenase immobilized on a glassy carbon electrode decorated with electrodeposited gold nanoparticles: characterization and application in human saliva. **Sensors**, v.17, n.8, p.1912. 2017.
134. MERCANTE, L. A.; FACURE, M. H.; SANFELICE, R. C.; MIGLIORINI, F. L.; MATTOSO, L. H.; CORREA, D. S. One-pot preparation of PEDOT: PSS-reduced graphene decorated with Au nanoparticles for enzymatic electrochemical sensing of H₂O₂. **Applied Surface Science**, v.407, p.162. 2017.
135. RODRÍGUEZ, M. C.; RIVAS, G. A. Label-free electrochemical aptasensor for the detection of lysozyme. **Talanta**, v.78, n.1, p.212. 2009.
136. GE, C.-Y.; RAHMAN, M. M.; LI, X.-B.; LEE, J.-J. Simultaneous and interference-free detection of hydroquinone and catechol on poly (Evans Blue)-modified glassy carbon electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v.163, n.10, p.B556. 2016.
137. QUYNH, B. T. P.; BYUN, J. Y.; KIM, S. H. Non-enzymatic amperometric detection of phenol and catechol using nanoporous gold. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.221, p.191. 2015.
138. CHEN, C.; SUN, C.; GAO, Y. Application of electrosynthesized poly (aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor. **Electrochimica acta**, v.54, n.9, p.2575. 2009.
139. SANTOS, A. S.; PEREIRA, A. C.; SOTOMAYOR, M. D.; TARLEY, C. R.; DURÁN, N.; KUBOTA, L. T. Determination of Phenolic Compounds Based on Co-Immobilization of Methylene Blue and HRP on Multi-Wall Carbon Nanotubes. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v.19, n.5, p.549. 2007.

140. KVARNSTRÖM, C.; NEUGEBAUER, H.; BLOMQUIST, S.; AHONEN, H.; KANKARE, J.; IVASKA, A. In situ spectroelectrochemical characterization of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). **Electrochimica Acta**, v.44, n.16, p.2739. 1999.
141. SELVAGANESH, S. V.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K.; YEGNARAMAN, V. Chemical synthesis of PEDOT–Au nanocomposite. **Nanoscale Research Letters**, v.2, n.11, p.546. 2007.
142. MATHIYARASU, J.; SENTHILKUMAR, S.; PHANI, K.; YEGNARAMAN, V. PEDOT-Au nanocomposite films for electrochemical sensing of dopamine and uric acid. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v.7, n.6, p.2206. 2007.
143. TAMBURRI, E.; SARTI, S.; ORLANDUCCI, S.; TERRANOVA, M. L.; ROSSI, M. Study of PEDOT conductive polymer films by admittance measurements. **Materials Chemistry and Physics**, v.125, n.3, p.397. 2011.
144. KVARNSTRÖM, C.; NEUGEBAUER, H.; IVASKA, A.; SARICIFTCI, N. Vibrational signatures of electrochemical p-and n-doping of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study. **Journal of Molecular Structure**, v.521, n.1-3, p.271. 2000.
145. GARREAU, S.; LOUARN, G.; BUISSON, J.; FROYER, G.; LEFRANT, S. In situ spectroelectrochemical Raman studies of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)(PEDT). **Macromolecules**, v.32, n.20, p.6807. 1999.
146. CHIU, W. W.; TRAVAŠ-SEJDIĆ, J.; COONEY, R. P.; BOWMAKER, G. A. Studies of dopant effects in poly (3, 4-ethylenedi-oxythiophene) using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering**, v.37, n.12, p.1354. 2006.
147. CERVANTES, T. N. M.; BENTO, D. C.; MAIA, E. C. R.; FERNANDES, R. V.; LAURETO, E.; MOORE, G. J.; LOUARN, G.; DE SANTANA, H. The influence of different electrolytes on the electrical and optical properties of polymer films electrochemically synthesized from 3-alkylthiophenes. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.25, n.4, p.1703. 2014.
148. LOUARN, G.; TRZNADEL, M.; BUISSON, J.; LASKA, J.; PRON, A.; LAPKOWSKI, M.; LEFRANT, S. Raman spectroscopic studies of regioregular poly (3-alkylthiophenes). **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, n.30, p.12532. 1996.
149. ROCHA, I.; LUCHT, E.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C.; VIDOTTI, M.; ORTH, E. S. Kinetic Approach to Elucidate Size Controllable Features in Nanocomposites of Gold Nanoparticles and Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) in Aqueous Dispersion Stabilized by Gum Acacia. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.118, n.44, p.25756. 2014.

150. MONTASERI, H.; FORBES, P. B. A review of monitoring methods for triclosan and its occurrence in aquatic environments. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v.85, p.221. 2016.
151. GHOLIVAND, M. B.; SHAMSIPUR, M.; DEHDASHTIAN, S.; RAJABI, H. R. Development of a selective and sensitive voltammetric sensor for propylparaben based on a nanosized molecularly imprinted polymer–carbon paste electrode. **Materials Science and Engineering: C**, v.36, p.102. 2014.
152. SCHIPANI, F.; MILLER, D.; PONCE, M. A.; ALDAO, C. M.; AKBAR, S.; MORRIS, P.; XU, J. Conduction mechanisms in SnO₂ single-nanowire gas sensors: An impedance spectroscopy study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.241, p.99. 2017.
153. UJVÁRI, M.; TAKÁCS, M.; VESZTERGOM, S.; BAZSÓ, F.; UJHELYI, F.; LÁNG, G. G. Monitoring of the electrochemical degradation of PEDOT films on gold using the bending beam method. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v.15, n.11-12, p.2341. 2011.
154. LÁNG, G. G.; UJVÁRI, M.; VESZTERGOM, S.; KONDRATIEV, V.; GUBICZA, J.; SZEKERES, K. J. The electrochemical degradation of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) films electrodeposited from aqueous solutions. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v.230, n.9, p.1281. 2016.
155. DOUGLASS, I. B.; JOHNSON, T. B. The interaction of chlorine with different types of organic sulfur compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, n.6, p.1486. 1938.
156. ZHAO, Q.; JAMAL, R.; ZHANG, L.; WANG, M.; ABDIRYIM, T. The structure and properties of PEDOT synthesized by template-free solution method. **Nanoscale research letters**, v.9, n.1, p.557. 2014.
157. CHIU, W. W.; TRAVAŠ-SEJDIĆ, J.; COONEY, R. P.; BOWMAKER, G. A. Spectroscopic and conductivity studies of doping in chemically synthesized poly (3, 4-ethylenedioxythiophene). **Synthetic metals**, v.155, n.1, p.80. 2005.
158. MYINT, A.; ZHANG, Q.; LIU, L.; CUI, H. Flow injection-chemiluminescence determination of paraben preservative in food safety. **Analytica chimica acta**, v.517, n.1-2, p.119. 2004.
159. LIU, Y.; SONG, Q.-J.; WANG, L. Development and characterization of an amperometric sensor for triclosan detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer. **Microchemical Journal**, v.91, n.2, p.222. 2009.
160. LORENZO, M. Á.; ARRIBAS, A. S.; MORENO, M.; BERMEJO, E.; CHICHARRO, M.; ZAPARDIEL, A. Determination of butylparaben by adsorptive stripping voltammetry at glassy carbon electrodes modified with multi-wall carbon nanotubes. **Microchemical Journal**, v.110, p.510. 2013.

ANEXO I

Informações acadêmicas

Disciplinas realizadas como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química

Disciplina	Créditos	Conceito
REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA - A	4	A
TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA II – FÍSICO-QUÍMICA AVANÇADA	4	C
ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – MICROSCOPIA EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS	4	A
QUÍMICA QUÂNTICA E ESPECTROSCOPIA – A	4	C
TÓPICOS ESPECIAIS EM QUÍMICA IV – MOLECULAR ELECTRONICS	1	A
PRÁTICA DE DOCÊNCIA EM QUÍMICA - A	1	A
SEMINÁRIOS D1 - A	1	A
SEMINÁRIOS D2 - A	1	A

ANEXO II

Produção científica

Artigos publicados em periódicos

HOSTERT, L.; DE ALVARENGA, G.; MARCHESI, L. F.; SOARES, A. L.; VIDOTTI, M. One-pot sonoelectrodeposition of poly (pyrrole)/prussian blue nanocomposites: Effects of the ultrasound amplitude in the electrode interface and electrocatalytical properties. **Electrochimica Acta**, v.213, p.822. 2016.

CALAÇA, G. N.; ERDMANN, C. A.; SOARES, A. L.; PESSÔA, C. A.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; VIDOTTI, M.; WOHNATH, K. Layer-by-Layer AuNPs-SiPy+/Prussian blue nanoparticles modified electrodes: characterization and electrocatalytic effects. **Electrochimica Acta**, v.249, p.104. 2017.

SOARES, A. L.; ZAMORA, M. L.; MARCHESI, L. F.; VIDOTTI, M. Adsorption of catechol onto PEDOT films doped with gold nanoparticles: Electrochemical and spectroscopic studies. **Electrochimica Acta**, v.322, p.134773. 2019.

Apresentação de trabalhos em eventos

AUTOORG 2016 – 5th Meeting on Self-Assembly Structures in Solutions and at Interfaces, at the Torres da Cachoeira Hotel Convention Center, Florianópolis, Brazil from 2 to 4 of November, 2016. Interfacial characterization and electrocatalytic response of sonoelectrodeposited NiCo(OH)₂ nanocomposites (trabalho apresentado na forma de pôster).

XVI Brazilian MRS Meeting, in Gramado - RS, from 10th to 14th of September 2017. The influence of gold nanoparticles in the electrochemical properties of PEDOT. (trabalho apresentado na forma oral).

III Semana da Pós-Graduação em Química e XXIII Semana Acadêmica do Curso de Química da FURB: Meio século de Química na FURB e a Química do Século XXI", realizada no período de 27 a 31 de agosto de 2018, na Universidade Regional de Blumenau. Estudos eletrocatalíticos de eletrodos modificados por PEDOT: Influência da incorporação de AuNPs e da síntese assistida pela radiação ultrassônica. (trabalho apresentado na forma oral).

XVIII Brazilian MRS Meeting, in Balneário Camboriú-SC, from 22nd to 26th of September 2019. Study of the impedimetric response of PEDOT modified electrodes for the development of Triclosan and Butylparaben sensor. (trabalho apresentado na forma oral)

42ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Joinville, 30 de maio de 2019. Electrochemical characterization of PEDOT and PEDOT-AuNPs modified electrodes and its application as an impedimetric sensor". (trabalho apresentado na forma de pôster e oral)

Participação em eventos

II International Seminar of Industrial Innovation in Electrochemistry-II S3IE 2016 at Federation of Industries of the State of Paraná (Fiep) de 30 a 31 de agosto de 2016 | Campus da Indústria –Avenida Comendador Franco, 1341, Curitiba / Paraná –Brazil.

AUTOORG 2016 – 5th Meeting on Self-Assembly Structures in Solutions and at Interfaces, at the Torres da Cachoeira Hotel Convention Center, Florianópolis, Brazil from 2 to 4 of November, 2016.

XVI Brazilian MRS Meeting, in Gramado - RS, from 10th to 14th of September 2017.

I Simpósio Paranaense de Microscopia Eletrônica e Microanálise, promovido pelo Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, realizado em Curitiba/PR, 2018.

Seminário internacional de “Espectroscopia NIR e Raman” ministrado pelo gerente de produto da Metrohm International Headquarters, sr. Dave van Staveren e pelo especialista da Metrohm Brasil, Vinícius Cavalcante. Encontro da Amazônia – Curitiba, 15 de agosto de 2019.

XVIII Brazilian MRS Meeting, in Balneário Camboriú-SC, from 22nd to 26th of September 2019.